PGS. Nguyễn Đức Vận

HÓA HỌC VÔ CƠ

Tập 1

CÁC NGUYÊN TỐ PHI KIM

- **Sách dùng cho sinh viên các trường đại học và cao đẳng, giáo viên THPT, THCS chuyên ngành Hóa**
- **Tài liệu tham khảo cho học sinh THPT**

NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT
HÀ NỘI

WWW.FACEBOOK.COM/DAY.KEM.QUYNHON

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEM.QUYNHON

Sài Gòn – Thực tế sx – Hè 2010

Kính tặng Thầy!

Trò: Nguyễn Thị Tục Ly

Kính chúc Thầy và gia đình sức khoẻ, hạnh phúc!

Lời nói đầu

Hóa học vô cơ tập 1 – Các nguyên tố phi kim đã được biên soạn theo chương trình Hóa học vô cơ - Khoa Hóa học - Trường Đại học Sư phạm - Hà Nội, dựa trên cơ sở các bài giảng mà tác giả đã giảng dạy trong nhiều năm cho sinh viên Khoa Hóa học tại Trường Đại học Sư phạm - Hà Nội.

Nội dung cuốn sách đã đề cập đến những kiến thức cơ bản về phi kim; về trạng thái thiên nhiên; phương pháp điều chế; tính chất lý hóa học và ứng dụng của các đơn chất và hợp chất nguyên tố phi kim, đồng thời cũng là nội dung thường được giảng dạy trong chương trình Hóa học vô cơ ở các trường đại học và một phần ở các trường trung học phổ thông.

Các số liệu dẫn ra trong sách đã được chọn lọc từ các giáo trình cơ bản và các tài liệu tham khảo khác, đã được in trong nước và ngoài nước.

Nội dung sách không chỉ được sử dụng cho sinh viên ngành Hóa học trường Đại học Sư phạm, mà còn hỗ trợ cho giáo viên giảng dạy môn Hóa học ở trường Trung học phổ thông, Trung học cơ sở, làm tài liệu tham khảo trong quá trình giảng dạy. Ngoài ra nội dung sách còn có thể giúp ích cho sinh viên học môn Hóa học vô cơ ở các trường đại học khác và các trường cao đẳng.

Chắc chắn cuốn sách không tránh khỏi thiếu sót, tác giả xin trân trọng cảm ơn những nhận xét phê bình của bạn đọc.

Tác giả

WWW.FACEBOOK.COM/GIAOTRINHQUYNHON

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEM.QUYNHON

Mục lục

Trang

Lời nói đầu 3

1. *Mở đầu : Tổng quan về các nguyên tố phi kim* **11**

1.1. Vị trí các nguyên tố phi kim trong bảng tuần hoàn các nguyên tố hóa học và độ phổ biến trong thiên nhiên 12
(1) Vị trí trong các nguyên tố phi kim trong bảng tuần hoàn 12
(2) Hàm lượng các nguyên tố phi kim trong vỏ Trái Đất 12
(3) Hàm lượng các nguyên tố phi kim trong khí quyển 13
(4) Thành phần các nguyên tố phi kim trong chất sống 15
(5) Thành phần các nguyên tố phi kim trong nước biển 15
1.2. Trạng thái, màu sắc 16
1.3. Thế ion hóa 17
1.4. Ái lực electron 17
1.5. Độ âm điện 18
1.6. Khối lượng riêng 19
1.7. Cấu hình electron 19
1.8. Thế oxi hóa hóa – khử chuẩn 20
1.9. Tính chất hóa học 21
1.10. Nguyên tắc và phương pháp chung điều chế các phi kim 22

2. *Hidro và các hợp chất hidrua* **23**

2.1. Nhận xét chung về nguyên tố hidro. Các đồng vị. Vị trí nguyên tố hidro trong bảng tuần hoàn 24
2.2. Trạng thái thiên nhiên 27
2.3. Phương pháp điều chế 28
2.4. Tính chất lý học và ứng dụng 32
2.5. Tính chất hóa học 34
2.6. Hoạt tính của hidro phân tử. Hidro nguyên tử. Hidro mới sinh. Hidro hoạt động 37
2.7. Đoteri và hợp chất đoteri 38
2.8. Các hợp chất hidrua 39

3. *Oxi. Ozon. Các hợp chất H_2O , H_2O_2 và các oxit* **47**

3.1. Oxi 48
(1) Đặc điểm cấu tạo nguyên tử oxi. Thành phần đồng vị 48

WWW.LIVEBOOK.COM.DANG.M.QUYNHON

(2) Đặc điểm cấu tạo phân tử oxi 48
(3) Trạng thái thiên nhiên. Không khí 49
(4) Điều chế oxi 52
(5) Tính chất lý học của oxi 54
(6) Giản đồ trạng thái của oxi 54
(7) Tính chất hóa học của oxi 55
3.2. *Ozon* 62
(1) Đặc điểm cấu tạo phân tử ozon 62
(2) Phương pháp điều chế ozon 63
(3) Tính chất lý học của ozon. Trạng thái thiên nhiên 64
(4) Tính chất hóa học của ozon 65
3.3. *Oxit và peoxit* 66
(1) Các oxit và peoxit 66
(2) Các loại oxit 67
(3) Phương pháp điều chế oxit 69
3.4. *Nước* 71
(1) Đặc điểm cấu tạo phân tử nước 71
(2) Tính chất lý học của nước 72
(3) Trạng thái tập hợp của nước. Nước đá 75
(4) Giản đồ trạng thái của nước 77
(5) Tính chất hóa học của nước 78
3.5. *Hidropeoxit* 80
(1) Đặc điểm cấu tạo phân tử của hidropeoxit 88
(2) Tính chất lý học của hidropeoxit 80
(3) Tính chất hóa học của hidropeoxit 81
(4) Điều chế hidropeoxit 83

4. *Các nguyên tố nhóm VIIIA: heli, neon, agon, kripton, xenon, radon* **85**

4.1. Nhận xét chung về các nguyên tố nhóm VIIIA 86
4.2. Trạng thái thiên nhiên. Thành phần đồng vị Phương pháp điều chế 88
(1) Trạng thái thiên nhiên 88
(2) Thành phần đồng vị 88
(3) Phương pháp điều chế các khí hiếm 89
4.3. Tính chất lý học các khí hiếm và ứng dụng 89
(1) Tính chất lý học 89
(2) Ứng dụng 90
4.4. Tính chất hóa học các khí hiếm 91
4.5. Các hợp chất của xenon 93
(2) Các hợp chất bậc oxi hóa +2 93
(3) Các hợp chất bậc oxi hóa +4 94
(4) Các hợp chất bậc oxi hóa +6 95
(5) Các hợp chất bậc oxi hóa +8 96

WWW.EBOOK.COM.DA.VIEM.QUANHOA

5. *Các nguyên tố nhóm VIIA: flo, clo, brom, iot, atatin* 99

5.1. Nhận xét chung về các nguyên tố nhóm VIIA 100
5.2. Trạng thái thiên nhiên. Thành phần đồng vị 102
5.3. Phương pháp điều chế các halogen 103
(1) Điều chế flo 103
(2) Điều chế clo 103
(3) Điều chế brom 106
(4) Điều chế iot 106
5.4. Thế oxi hóa – khử chuẩn của các halogen 107
5.5. Tính chất lý học và ứng dụng của các halogen 109
5.6. Tính chất hóa học các halogen 112
(1) Nhận xét chung 112
(2) Tính chất hóa học của flo 113
(3) Tính chất hóa học của clo, brom, iot 115
5.7. Hidro halogenua. Axit halogenhidric 119
(1) Nhận xét chung 119
(2) Phương pháp điều chế hidro halogenua 122
(3) Tính chất của hidro florua và axit flohidric 124
(4) Tính chất của hidro clorua và axit clohidric 126
(5) Tính chất của hidro bromua và axit bromhidric 128
(6) Tính chất của hidro iotua và axit iothidric 129
(7) Các muối halogenua 131
5.8. Oxit các halogen 134
(1) Các hợp chất của flo với oxi 134
(2) Các oxit của clo 135
(3) Các oxit của brom 138
(4) Các oxit của iot 138
5.9. Axit chứa oxi của các halogen 140
(1) Axit hipohalogenơ và muối hipohalogenit 140
(2) Muối hipohalogenit 144
(3) Axit cloro và muối clorit 147
(4) Axit halogenic và muối halogenat 147
(5) Kali clorat 150
(6) Axit pehalogenic và muối pehalogenat 152

6. *Các nguyên tố nhóm VIA: oxi, lưu huỳnh, selen, telu, poloni* 159

6.1. Nhận xét chung về các nguyên tố nhóm VIA 160
6.2. Trạng thái thiên nhiên. Thành phần đồng vị các nguyên tố S, Se, Te, Po 162
6.3. Phương pháp điều chế 163
6.4. Thế oxi hóa – khử chuẩn của S, Se, Te 165

6.5. Tính chất lý học 166
(1) Tính chất lý học của lưu huỳnh 167
(2) Tính chất lý học của selen , telu 171

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEM.QUYNHON

6.6. *Tính chất hóa học của lưu huỳnh, selen, telu, poloni* 172
(1) Nhận xét chung 172
(2) Tính chất hóa học của lưu huỳnh 173
(3) Tính chất hóa học của selen, telu, poloni 177
6.7. *Hợp chất với hidro của lưu huỳnh, selen, telu* 179
(1) Hidro sunfua 179
(2) Các hợp chất sunfua 182
(3) Các hợp chất hidro selenua, hidro telurua 185

6.8. *Các oxit và oxiaxit của S(IV), Se(IV), Te(IV)* 186
(1) Lưu huỳnh dioxit 186
(2) Các dioxit và oxiaxit tương ứng của selen và telu 191
6.9. *Lưu huỳnh trioxit* 193
(1) Cấu tạo phân tử lưu huỳnh trioxit 193
(2) Tính chất của lưu huỳnh trioxit 195
(3) Phương pháp điều chế lưu huỳnh trioxit 196
6.10. *Các axit chứa oxi của lưu huỳnh* 196
(1) Oleum và axit sunfuric 196
(2) Tính chất của axit sunfuric 197
(3) Điều chế axit sunfuric 200
(4) Ứng dụng của axit sunfuric 202
(5) Muối sunfat và hidrosunfat 202
(6) Điều chế muối sunfat 204
(7) Axit thiosunfuric $H_2S_2O_3$ 204
(8) Axit peoxisunfuric H_2SO_5 và $H_2S_2O_8$ 205
(9) Axit polythionic $H_2S_nO_6$ 206
6.11. *Các oxit và oxiaxit của Se(VI), Te(VI)* 207
(1) Các oxit SeO_3 và TeO_3 207
(2) Axit selenic H_2SeO_4 và axit teluric H_6TeO_6 207

7. *Các nguyên tố nhóm VA: nitơ, photpho, asen, antimon, bitmut* **209**

7.1. *Nhận xét chung về các nguyên tố nhóm VA* 210
7.2. *Trạng thái thiên nhiên. Thành phần đồng vị* 212
7.3. *Phương pháp điều chế nitơ, photpho, asen, antimon, bitmut* 213
(1) Nitơ 213
(2) Photpho 215
(3) Asen, antimon, bitmut 217

7.4. *Thế oxi hóa – khử các nguyên tố nhóm VA* 217
7.5. *Tính chất lý học và ứng dụng của nitơ, photpho, asen, antimon, bitmut* 220
(1) Nitơ 220
(2) Photpho 220
(3) Asen, antimon, bitmut 223
7.6. *Tính chất hóa học của nitơ, photpho, asen, antimon, bitmut* 224
(1) Nhận xét chung 224
(2) Tính chất hóa học của nitơ 225

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEM.QUYNHON

(3) Tính chất hóa học của photpho 229
(4) Tính chất hóa học của asen, antimon, bitmut 234
7.7. Các hợp chất với hidro của nitơ 234
(1) Amoniac 235
(2) Hidrazin 246
(3) Axit hidrazoic 249
7.8. Các hợp chất với hidro của photpho, asen, antimon, bitmut 250
(1) Photphin 250
(2) Diphotphin 252
(3) Asin, stibin, bitmutin 252
7.9. Các oxit của nitơ 254
(1) Dinitơ oxit N_2O 254
(2) Nitơ oxit NO 256
(3) Dinitơ trioxit N_2O_3 259
(4) Nitơ dioxit NO_2 và dinitơ tetraoxit N_2O_4 259
(5) Dinitơ pentoxit N_2O_5 262
7.10. Các oxit của photpho 263
(1) Anhidrit photphorơ P_2O_3 263
(2) Anhidrit photphoric P_2O_5 264
7.11. Các oxit của asen, antimon, bitmut 265
(1) Hợp chất dạng X_2O_3 265
(2) Hợp chất dạng X_2O_5 266
7.12. Các oxiaxit của nitơ 267
(1) Axit nitrơ 267
(2) Axit nitric 269
(3) Muối nitrat 276
7.13. Các oxiaxit của photpho 279
(1) Axit hypophotphorơ H_3PO_2 280
(2) Axit photphorơ H_3PO_3 281
(3) Axit orthophotphoric H_3PO_4 282
7.14. Hidroxit và oxiaxit của asen, antimon, bitmut 288
(1) Hidroxit $As(OH)_3$, $Sb(OH)_3$, $Bi(OH)_3$ 288
(2) Oxiaxit của As(V), Sb(V), Bi(V) 290

8. Các nguyên tố phi kim nhóm IVA: Cacbon và silic 293

8.1. Nhận xét chung về các nguyên tố cacbon và silic 294
8.2. Trạng thái thiên nhiên và thành phần đồng vị của cacbon và silic 296
8.3. Điều chế cacbon và silic 296
8.4. Thế oxi hóa – khử chuẩn của cacbon và silic 297
8.5. Tính chất lý học và ứng dụng của cacbon và silic 298
(1) Cacbon 298
(2) Silic 301
(3) Ứng dụng của cacbon và silic 301
8.6. Tính chất hóa học của cacbon 302
(1) Nhận xét chung 302
(2) Phản ứng của cacbon với đơn chất 302
(3) Phản ứng của cacbon với hợp chất 305

WWW.ACEBOOK.COM/DAYKEM.QUYNHON

8.7. Tính chất hóa học của silic 307
8.8. Các oxit của cacbon 309
(1) Đặc điểm cấu tạo phân tử của cacbon oxit CO 309
(2) Phương pháp điều chế cacbon oxit 310
(3) Tính chất lý học của cacbon oxit 311
(4) Tính chất hóa học của cacbon oxit 311
(5) Đặc điểm cấu tạo phân tử của cacbon dioxit CO_2 316
(6) Phương pháp điều chế cacbon dioxit 316
(7) Tính chất lý học và ứng dụng của cacbon dioxit 317
(8) Tính chất hóa học của cacbon dioxit 319
8.9. Axit cacbonic và muối cacbonat 321
(1) Axit cacbonic 321
(2) Muối cacbonat và hidrocacbonat 322
8.10. Một số hợp chất khác của cacbon (cacbon disunfua; xian; axit xianhidric; axit xianic; axit thioxianic) 324
(1) Cacbon disunfua 324
(2) Xian 325
(3) Axit xianhidric và muối xianua 326
(4) Axit xianic và muối xianat 327
(5) Axit thioxianic và muối thioxianat 328
8.11. Oxit silic 329
8.12. Axit silixic và muối silicat 331
(1) Axit silixic 331
(2) Muối silicat 332
(3) Natri silicat 333

9. Nguyên tố phi kim nhóm IIIA: Bo ***337***

9.1. Mở đầu 338
9.2. Trạng thái thiên nhiên và thành phần đồng vị của B 339
9.3. Điều chế B 340
9.4. Thế oxi hóa – khử chuẩn của B 340
9.5. Tính chất lý học của B và ứng dụng 340
9.6. Tính chất hóa học của B 341
9.7. Nitrua B 343
9.8. Boran 344
9.9. Anhidrit boric 346
9.10. Axit boric 346
9.11. Muối borat 348

Tài liệu tham khảo 351

****

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEM.QUYNHON

1. Mở đầu: Tổng quan về các nguyên tố phi kim

Nội dung chủ yếu gồm:

1. Vị trí các nguyên tố phi kim trong bảng tuần hoàn.
   Độ phổ biến các phi kim trong vỏ Trái Đất. Độ phổ biến các phi kim trong khí quyển.
2. Thành phần các phi kim trong chất sống, trong nước biển.
3. Trạng thái và màu sắc. Thế ion hóa. Ái lực electron. Độ âm điện. Khối lượng riêng. Cấu trúc electron. Thế oxi hóa- khử.
4. Tính chất hóa học.
5. Nguyên tắc điều chế các phi kim.

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEM.QUYNHON

1.1. Vị trí các nguyên tố phi kim trong bảng tuần hoàn và độ phổ biến trong thiên nhiên

(1) Vị trí các nguyên tố phi kim trong bảng tuần hoàn

Trong bảng tuần hoàn các nguyên tố phi kim được phân bố phần bên phải và phía trên của bảng tuần hoàn các nguyên tố hóa học (hình 1).

1 H						(H)	2 He
	Be	5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
		Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
			Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
				Sb	52 Te	53 I	54 Xe
					Po	85 At	86 Rn

Hình 1.- **Vị trí các nguyên tố phi kim trong bảng tuần hoàn**

Từ hình 1, cho thấy giới hạn các ***nguyên tố phi kim*** trong bảng là các nguyên tố B, Si As, Te; các nguyên tố Be, Al, Ge, Sb, Po là các ***nguyên tố bán kim***. Riêng nguyên tố H được xếp ở nhóm IA, và ở nhóm VIIA.

(2) Hàm lượng của các nguyên tố phi kim trong vỏ Trái Đất

Hàm lượng trung bình các nguyên tố hóa học trong vỏ Trái Đất chỉ mới được tính cho lớp trên cùng của vỏ Trái Đất có độ sâu từ 16 km đến 33 km. Theo các số liệu đã xác định thành phần các nguyên tố phi kim có hàm lượng ghi trong bảng 1.

Như vậy, độ phổ biến của các phi kim trong vỏ Trái Đất chủ yếu là oxi và silic (với kim loại thì độ phổ biến theo % khối lượng của các nguyên tố chủ yếu là Al 7,45%, Fe 4,2%, Ca 3,25%, Mg 2,25%, Na 2,405, K 2,35%).

Trong vỏ Trái Đất, các nguyên tố phi kim có trong thành phần các khoáng vật như:

phenspat ($K_2O.Al_2O_3.\ 6SiO_2$) có chứa O và Si; trona ($Na_2CO_3.NaHCO_3.10H_2O$) có chứa C, H và O; ambligonit [$LiAlF(PO_4)$] có chứa F, P, O; kecnit ($Na_2B_4O_7.4H_2O$) có chứa B; than đá, kim cương chứa C ở dạng tự do...

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEM.QUYNHON

Bảng 1

Hàm lượng trung bình các nguyên tố phi kim trong vỏ Trái Đất (theo A.E. Fersman)

Số thứ tự	Nguyên tố	Hàm lượng (% theo khối lượng)	Số thứ tự	Nguyên tố	Hàm lượng (% theo khối lượng)
1	H	1,00	16	S	0,01
2	He	1.10^{-6}	17	Cl	0,20
5	B	0,005	18	Ar	4.10^{-4}
6	C	0,35	33	As	5.10^{-4}
7	N	0,04	34	Se	8.10^{-5}
8	O	49,13	35	Br	0,001
9	F	0,08	36	Kr	2.10^{-8}
10	Ne	5.10^{-7}	52	Te	1.10^{-6}
14	Si	26,0	53	I	1.10^{-4}
15	P	0,12	54	Xe	3.10^{-9}

Phụ chú 1 . 1/ Trên cơ sở nghiên cứu đặc điểm lan truyền sóng địa chấn xuất hiện khi động đất và một số cơ sở khác, người ta đã thu được những dẫn liệu cơ bản về cấu tạo bên trong của Trái Đất. Theo quan niệm hiện nay Trái Đất gồm 3 lớp: vỏ + lớp trung gian + nhân trung tâm. Phần vỏ có độ sâu từ 0 -33 km; phần trung tâm có độ sâu từ 33-2900 km; phần nhân trung tâm có độ sâu từ 2900 - 6371 km .

2/ Về mặt hóa học thì Mặt Trời là quả cầu lửa gồm khí hidro và heli nung nóng đỏ, được pha loãng bằng các nguyên tố khác ở trạng thái ion trong đó có các phi kim B, C, N, O, F, Ne, Si, P, S và các kim loại Li, Be, Na, Ca, Mg, Al, Fe (nhiệt độ ở bề mặt Mặt Trời là 6000^0 K; ở tâm Mặt Trời là 13.600.000 ^{0}K).

(3) *Hàm lượng của các nguyên tố phi kim trong khí quyển*

Thành phần hóa học của khí quyển Trái Đất (không khí khô) nêu trong bảng 2.

Bảng 2

Thành phần hóa học của khí quyển Trái Đất

Khí	% thể tích	% Khối lượng	Khí	% thể tích	% Khối lượng
N_2	78,09	75,51	CH_4	$2,2.10^{-4}$	$1,2.10^{-4}$
O_2	20,95	23,15	Kr	1.10^{-4}	$2,9.10^{-4}$
Ar	0,93	1,28	N_2O	1.10^{-4}	$1,5.10^{-4}$
CO_2	0,03	0,046	H_2	5.10^{-5}	3.10^{-6}
Ne	$1,8.10^{-3}$	$1,25.10^{-3}$	Xe	8.10^{-6}	$3,6.10^{-5}$
He	$5,2.10^{-4}$	$7,2.10^{-5}$	O_3	1.10^{-6}	$3,6.10^{-5}$

Ngoài thành phần chính nêu trên, trong không khí còn có các tạp khí khác có thành phần thay đổi tùy theo mức độ ô nhiễm của môi trường ở các vị trí khác nhau trên bề mặt Trái Đất, giá trị trung bình các tạp chất đó dẫn ra ở bảng 3.

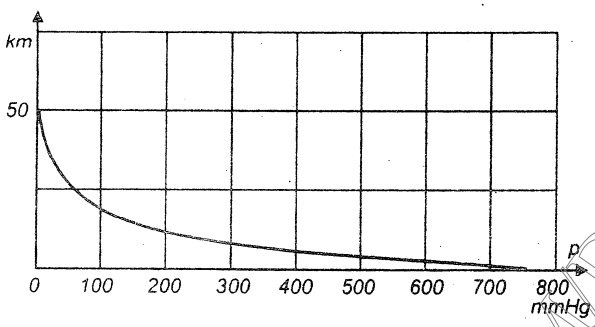
WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEM.QUYNHON

Bảng 3

Hàm lượng trung bình tạp chất trong khí quyển

Khí	% thể tích	Khí	% thể tích
H_2O	0,1÷2,8	O_3	$1.10^{-6} \div 1.10^{-5}$
CO	6.10^{-6}	NO_2	$5.10^{-8} \div 2.10^{-6}$
SO_2	1.10^{-4}	Rn	6.10^{-18}
N_2O	5.10^{-5}	NO	5.10^{-5}

Như vậy, khí quyển Trái Đất được bao bọc bởi các phi kim ở dạng tự do hoặc hợp chất, càng lên cao các tạp khí càng loãng.



Hình 2. Sự biến đổi áp suất theo nhiệt độ

Phụ chú 2 . 1/ Môi trường không khí là phần không gian bao quanh Trái Đất, gồm nhiều tầng khác nhau phụ thuộc vào độ cao của khí quyển.

Áp suất giảm từ 760mmHg so với mặt nước biển đến $2,3.10^{-3}$ mmHg ở độ cao 100 km, đến 200 km áp suất còn lại 1.10^{-6} mmHg (hình 2).

Sự thay đổi nhiệt độ tùy theo tầng (hình 3) và riêng áp suất giảm dần khi độ cao tăng dần.

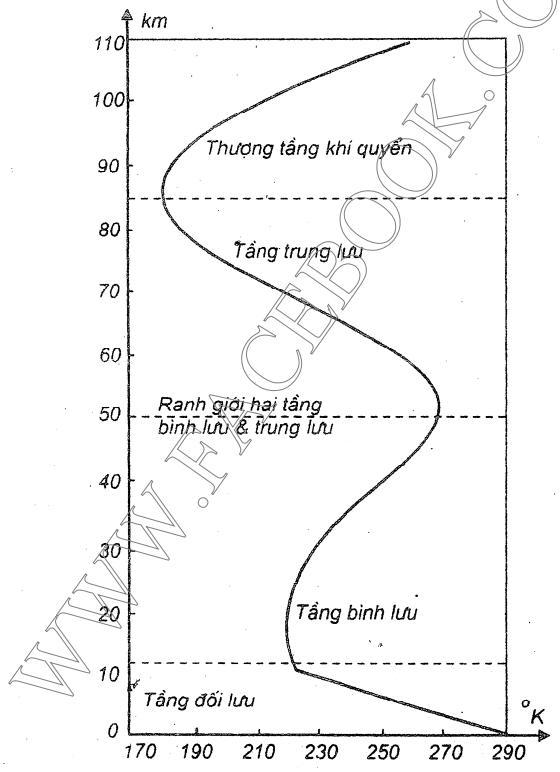
2/ Khí quyển Trái Đất gồm các tầng sau đây:

Tầng đối lưu (Troposphère) là tầng tiếp giáp với mặt đất có độ cao từ 0 đến 12km, càng lên cao nhiệt độ càng giảm, trung bình lên cao 1 km nhiệt độ giảm 6,4°C (thấp nhất ở ranh giới tầng đối lưu và bình lưu), càng lên cao áp suất càng giảm.

Tầng bình lưu (Stratosphère) là tầng giáp tầng đối lưu có độ cao từ 10-50 km. Trong tầng này nhiệt độ lại tăng theo độ cao (tối đa ở ranh giới tầng bình lưu và trung lưu). Lớp khí ozon xuất hiện trong tầng này ở độ cao 18-30 km, có khả năng hấp thụ tia tử ngoại của Mặt Trời, nên lớp ozon đã làm nhiệm vụ bao bọc che chở cho Trái Đất. Không khí trong tầng này có thành phần gần như tầng đối lưu, chủ yếu là ozon, oxi nitơ và hơi nước có hàm lượng thấp.

Tầng trung lưu (Mesostosphère) ở độ cao từ 50-90 km, thành phần không khí gần giống với các tầng đối lưu và bình lưu, trong tầng này nhiệt độ giảm dần theo độ cao, có thể thấp nhất là -92°C (tại ranh giới tầng trung lưu và tầng thượng khí quyển).

Tầng thượng khí quyển (Thermosphère) còn gọi là ***tầng nhiệt hay tầng ion***, có độ cao từ 90 km trở lên. Đặc điểm của tầng này là nhiệt độ tăng rất nhanh và cao, từ -92°C đến 1200°C, mật độ không khí loãng, áp suất rất thấp.



Hình 3 .- **Sự biến đổi nhiệt độ theo độ cao khí quyển**

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEMQUYNHON

(4) Thành phần các nguyên tố phi kim trong chất sống

Khối lượng chính của chất sống là động vật, thực vật biển và lục địa. Trong lục địa thực vật chiếm ưu thế, còn ở đại dương động vật chiếm ưu thế. Tổng khối lượng chất sống trên Trái Đất (sinh khối) đã được tính là $2,4232.10^{12}$ tấn. Sự phân bố sinh khối (các nguyên tố phi kim) của các sinh vật Trái Đất được nêu trong bảng 4.

Bảng 4

Thành phần trung bình của các nguyên tố phi kim trong chất sống

Nguyên tố	% khối lượng	Nguyên tố	% khối lượng	Nguyên tố	% khối lượng
O	70	Si	2.10^{-1}	B	1.10^{-3}
C	18	P	7.10^{-2}	F	5.10^{-4}
H	10,5	S	5.10^{-2}	Br	$1,5.10^{-4}$
N	3.10^{-1}	Cl	2.10^{-2}		

(5) Thành phần các nguyên tố phi kim trong nước biển

Số liệu đặc trưng cho độ phổ biến các nguyên tố phi kim trong nước biển ở dạng ion hoặc hợp chất được dẫn ra ở bảng 5.

Bảng 5

Thành phần các nguyên tố phi kim trong nước biển

Nguyên tố	Hàm lượng (mg / lít)	Dạng tồn tại	Nguyên tố	Hàm lượng (mg / lít)	Dạng tồn tại
H	108000,0	H_2O	S	885,0	$[SO_4]^{2-}$
He	0,000005	He	Cl	19000,0	Cl^-
B	4,6	$B(OH)_3$; $[BO(OH)_2]^{2-}$	Ar	0,6	Ar khí
C	2,8	$[HCO_3]^-$; $[CO_3]^{2-}$; chất hữu cơ	Se	0,004	$[SeO_4]^{2-}$
N	0,5	$[NO_3]^-$; $[NO_2]^-$; NH_4^+; N_2 tự do, hợp chất hữu cơ	As	0,003	$[HAsO_4]^{2-}$; $[H_2AsO_4]^-$; $[AsO_4]^{3-}$
O	857000,0	H_2O ; O_2; $[SO_4]^{2-}$; chất hữu cơ	Br	65,0	Br^-
F	1,3	F^-	Kr	0,0003	Kr khí
Ne	1,3	neon khí	I	0,06	I^- ; $[IO_3]^-$
Si	3,0	$[SiO(OH)_3]^-$	Xe	0,0001	Xe khí
P	0,07	$[HPO_4]^{2-}$; $[H_2PO_4]^-$; $[PO_4]^{3-}$; H_3PO_4			

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEM.QUYNHON

1.2. Trạng thái, màu sắc

(1) Ở điều kiện thường, chỉ có brom ở trạng thái lỏng, các phi kim còn lại ở trạng thái rắn hoặc khí (hình 4).

1 H_2 (khí)						(H)	2 He (khí)
	Be	5 B (rắn)	6 C (rắn)	7 N_2 (khí)	8 O_2 (khí)	9 F_2 (khí)	10 Ne (khí)
		Al	14 Si (rắn)	15 P (rắn)	16 S (rắn)	17 Cl_2 (khí)	18 Ar (khí)
			Ge	33 As (rắn)	34 Se (rắn)	35 Br_2 (lỏng)	36 Kr (khí)
				Sb	52 Te (rắn)	53 I (rắn)	54 Xe (khí)
					Po	85 At (rắn)	86 Rn (khí)

Hình 4 . Trạng thái tập hợp các phi kim ở nhiệt độ thường

(2) Phân tử các khí hiếm đều đơn nguyên tử, các phi kim ở trạng thái khí đều lưỡng nguyên tử, các phi kim ở trạng thái rắn đều đa nguyên tử có mạng tinh thể khác nhau tạo ra các dạng thù hình khác nhau. Liên kết trong phân tử được bảo đảm bằng liên kết cộng hóa trị, riêng than chì thì ngoài liên kết cộng hóa trị, mạng tinh thể còn được bảo đảm bằng liên kết kim loại. Lực liên kết giữa các phân tử là lực Van de Van (Van der Waals).

(3) Màu sắc các phi kim phụ thuộc vào trạng thái tập hợp, dẫn ra ở bảng 6.

Bảng 6

Màu sắc của các phi kim

Nguyên tố	Trạng thái tập hợp	Màu sắc	Nguyên tố	Trạng thái tập hợp	Màu sắc	Nguyên tố	Trạng thái tập hợp	Màu sắc
H	khí , rắn	không màu	Ne	khí , rắn	không màu	Se	rắn	xám sáng
He	rắn	không màu	Si	rắn	xám tối	Se	phân tán	xám tối
B	rắn	đen	P	rắn	không màu	Br	lỏng	nâu đỏ
B	phân tán	đen	P	rắn	đỏ	Br	rắn	nâu sáng
C (vdh)	rắn	đen	P	phân tán	đỏ	Kr	khí , rắn	không màu
C (kcg)	rắn	không màu	P	rắn	đen	Te	rắn	trắng bạc
than chì	rắn	xám	S	rắn	vàng nhạt	Te	phân tán	xám sáng
N	khí , rắn	không màu	S	phân tán	vàng chanh	I	rắn	tím thẩm
O	khí	không màu	Cl	khí	vàng xanh	I	phân tán	tím thẩm
O	rắn	xanh sáng	Ar	khí , rắn	không mầu	Xe	khí , rắn	không màu
F	khí , rắn	vàng nhạt	As	rắn	xám	Rn	khí , rắn	không màu

WWW.FREEBOOK.COM.VN

1.3. Thế ion hóa

Thế ion hóa là một tính chất quan trọng của nguyên tử (ký hiệu là I). Là năng lượng tối thiểu cần để tách một electron ra khỏi nguyên tử để biến thành ion. Vì rằng trong pha khí, các ảnh hưởng khác đã được loại trừ nên năng lượng ion hóa bằng đúng năng lượng liên kết của electron trong nguyên tử .Thế ion hóa từ I_1 đến I_8 các phi kim dẫn ra ở bảng 7.

Bảng 7

Thế ion hóa (eV) của các phi kim

Số thứ tự	Nguyên tố	Thế ion hóa I (eV)							
		I_1	I_2	I_3	I_4	I_5	I_6	I_7	I_8
1	**H**	13,595							
2	**He**	**24,58**	**54,40**						
5	**B**	8,296	25,15	37,92					
6	**C**	11,264	24,376	47,86	64,48				
7	**N**	14,54	29,60	47,43	77,45	97,86			
8	**O**	13,61	35,15	54,93	77,39	113,87	138,08		
9	**F**	17,42	34,98	62,65	87,28	114,21	157,12	185,14	
10	**Ne**	**21,56**	**41,07**	**63,51**	**97,16**	**126,41**	**157,90**	**207,20**	**239,10**
14	**Si**	8,15	16,34	33,46	45,13				
15	**P**	10,55	19,65	30,16	51,35	65,01			
16	**S**	10,36	23,40	34,80	47,30	72,50	88,0		
17	**Cl**	13,01	23,80	39,90	53,30	67,80	96,60	114,20	
18	**Ar**	**15,76**	**27,60**	**40,90**	**59,80**	**75,00**	**91,30**	**123,90**	**143,40**
33	**As**	9,81	18,71	28,30	50,11	62,90			
34	**Se**	9,75	21,50	32,01	42,90	68,30	82,11		
35	**Br**	11,84	21,60	35,91	47,30	59,70	88,60	103,01	
36	**Kr**	**13,99**	**24,56**	**36,90**	**52,51**	**64,72**	**78,51**	**111,01**	**126,02**
52	**Te**	9,01	18,81	31,02	38,00	66,02	83,00		
53	**I**	10,44	19,03	33,00	(42)	71	83	104	
54	**Xe**	**12,13**	**21,21**	**32,10**	**(45)**	**(57)**	**89**	**102**	**126**

Ghi chú : Ký hiệu trong dấu ( ) thu được từ kết quả tính toán theo cơ học lượng tử.

Từ các giá trị đã dẫn, thế ion hóa của các phi kim đều lớn. Theo chu kỳ từ trái sang phải thế ion hóa tăng dần, từ trên xuống dưới theo nhóm thế ion hóa giảm dần, trong mỗi chu kỳ thế ion hóa của các khí hiếm cao nhất do cấu hình ns^2np^6 bền vững của các nguyên tử nhóm đó.

1.4. Ái lực electron

Ái lực electron của một nguyên tử (ký hiệu là E) đối với electron là năng lượng được phát ra khi nguyên tử kết hợp thêm electron, tức là năng lượng của quá trình

$$X + e = X^-$$

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEMQUYNHON

Bảng 8

Ái lực electron (eV) của nguyên tử các nguyên tố phi kim

Số thứ tự	Nguyên tố	Ái lực electron (eV)	Số thứ tự	Nguyên tố	Ái lực electron (eV)
1	**H**	0,747	14	**Si**	1,46
2	**He**	–0,53	15	**P**	0,77
5	**B**	0,33	16	**S**	2,07
6	**C**	1,24	17	**Cl**	3,76
7	**N**	0,05	18	**Ar**	–1,0
8	**O**	1,464 ± 0,005	34	**Se**	3,7 ± 2
9	**F**	3,58	35	**Br**	3,54 ± 0,06
10	**Ne**	–0,57	52	**Te**	3,6 ± 1,7
			53	**I**	3,29

Từ các giá trị trên, ái lực electron của các phi kim đều lớn, nhất là các nguyên tố halogen, do trong nguyên tử các nguyên tố này còn một chỗ trống trên obitan np (n là số thứ tự chu kỳ).

Các nguyên tố có cấu hình ns đều có ái lực electron thấp , riêng các khí hiếm do có cấu hình ns^2np^6 bền vững nên electron thêm vào phải sắp xếp ở obitan cao hơn do đó ái lực electron của các nguyên tố này đều có giá trị âm.

1.5. Độ âm điện

Độ âm điện là đặc trưng quan trọng của các nguyên tố, là khái niệm cần thiết để giải thích nhiều tính chất của liên kết hóa học. Khái niệm này được L.Pauling đưa ra năm 1932, về sau được bổ sung thêm bởi nhiều tác giả khác. Độ âm điện của một nguyên tố là khả năng của nguyên tử nguyên tố đó ở trong phân tử đã hút electron về phía mình tạo ra liên kết hóa học. Khác với các đại lượng thế ion hóa và ái lực electron, đại lượng độ âm điện không phải là của nguyên tử tự do mà đặc trưng cho nguyên tử trong phân tử, từ đó cho biết liên kết tạo thành giữa hai nguyên tử có bản chất cộng hóa trị đến mức độ nào. Nếu hai nguyên tử A, B có độ âm điện bằng nhau thì liên kết tạo ra xem là cộng hóa trị thuần túy, nếu khác nhau, thì trong liên kết có bản chất ion đến mức độ nào đó. Độ âm điện của các nguyên tố phi kim dẫn ra ở bảng 9.

Bảng 9

Độ âm điện của các nguyên tố phi kim (theo Pauling)

Số thứ tự	Nguyên tố	Độ âm điện	Số thứ tự	Nguyên tố	Độ âm điện	Số thứ tự	Nguyên tố	Độ âm điện
1	**H**	2,15	9	**F**	4,0	33	**As**	2,0
5	**B**	2,0	14	**Si**	1,8	34	**Se**	2,4
6	**C**	2,5	15	**P**	2,1	35	**Br**	2,9
7	**N**	3,0	16	**S**	2,5	52	**Te**	2,2
8	**O**	3,5	17	**Cl**	3,0	53	**I**	2,5

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEMQUYNHON

1.6. Khối lượng riêng

Tinh thể các nguyên tố phi kim kết tinh theo nhiều loại mạng khác nhau và ở các trạng thái khác nhau, dưới đây dẫn ra giá trị khối lượng riêng của các phi kim ở trạng thái rắn theo phương pháp Rơnghen (Roentgen) và phương pháp picnomet.

Bảng 10

Khối lượng riêng của các nguyên tố phi kim ở trạng thái rắn

Số thứ tự	Nguyên tố	Khối lượng riêng (g/cm^3)		Trạng thái xác định
		pp Rơnghen	pp picnomet	
1	H	0,090	–	tinh thể lục phương
2	He	0,206	–	tinh thể
5	B	2,314	2,314	tinh thể
6	kim cương	3,515	3,514	tinh thể
6	than chì	2,266	2,216	tinh thể
7	N	1,002	–	tinh thể
8	O	1,469	–	tinh thể
9	F	2,12	1,587	73^0K
10	Ne	1,442	–	tinh thể
14	Si	2,332	2,330	tinh thể
14	Si	2,55	2,55	áp suất cao
15	P vàng	2,223	–	áp suất cao
15	P đen	2,702	–	áp suất cao
16	S	2,082	2,21	tinh thể rombic
17	Cl	2,04	–	tinh thể
18	Ar	1,656	–	tinh thể
33	As	5,77	5,73	áp suất cao
34	Se	4,808	4,81	áp suất cao
35	Br	4,073	–	áp suất cao
36	Kr	3,004	–	áp suất cao
52	Te	6,272	6,25	áp suất cao
53	I	4,934	4,93	áp suất cao
54	Xe	3,571	–	tinh thể

1.7. Cấu hình electron

- Các nguyên tố phi kim có cấu hình electron ở lớp ngoài cùng là $ns^{1-2}np^{0-6}$ (n là số thứ tự chu kỳ)

- Lớp n–1 (không kể H và He): n = 2 có cấu hình (n–1) s^2; n = 3 có cấu hình (n–1) s^2p^6 ; n ≥ 4 có cấu hình (n–1) $s^2p^6d^{10}$. Ví dụ với nguyên tử Cl ở chu kỳ 3 (n = 3) có cấu hình ở lớp (n–1) là $2s^22p^6$; Rn ở chu kỳ 6 có cấu hình ở lớp (n–1) là $5s^25p^65d^{10}$.

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEMQUYNHON

Bảng 11

Cáu hình electron của các nguyên tố phi kim

Số thứ tự	Nguyên tố	Cấu hình electron	Số thứ tự	Nguyên tố	Cấu hình electron
1	H	$1s^1$	17	Cl	[Ne] $3s^23p^5$
2	He	$1s^2$	18	Ar	[Ne] $3s^23p^6$
5	B	[He] $2s^22p^1$	33	As	[Ar] $3d^{10}4s^24p^3$
6	C	[He] $2s^22p^2$	34	Se	[Ar] $3d^{10}4s^24p^4$
7	N	[He] $2s^22p^3$	35	Br	[Ar] $3d^{10}4s^24p^5$
8	O	[He] $2s^22p^4$	36	Kr	[Ar] $3d^{10}4s^24p^6$
9	F	[He] $2s^22p^5$	52	Te	[Kr] $4d^{10}5s^25p^4$
10	Ne	[He] $2s^22p^6$	53	I	[Kr] $4d^{10}5s^25p^5$
14	Si	[Ne] $3s^23p^2$	54	Xe	[Kr] $4d^{10}5s^25p^6$
15	P	[Ne] $3s^23p^3$	55	Rn	[Xe] $4f^{14}5d^{10}6s^26p^6$
16	S	[Ne] $3s^23p^4$			

1.8. *Thế oxi hóa – khử chuẩn*

Thế oxi hóa – khử chuẩn trong môi trường axit của các nguyên tố phi kim được dẫn ra ở bảng 12.

Bảng 12

Thế oxi hóa – khử chuẩn các phi kim trong môi trường axit

Số thứ tự	Ng.tố	Phương trình phản ứng	Thế oxh–khử	Số thứ tự	Ng.tố	Phương trình phản ứng	Thế oxh–khử
7	N	$3N_2\uparrow + 2H^+ + 2e = 2HN_3$	–3,09	14	Si	$Si\downarrow + 4H^+ + 4e = SiH_4\uparrow$	+0,102
1	H	$H_2\uparrow + 2e = 2H^-$	–2,25	6	C	$C + 4H^+ + 4e = CH_4\uparrow$	+0,13
1	H	$2H^+(10^{-7}M) + 2e = H_2\uparrow$	–0,414	16	S	$S\downarrow + 2H^+ + 2e = H_2S\uparrow$	+0,141
14	Si	$SiF_6^{2-} + 4e = Si\downarrow + 6F^-$	–1,20	53	I	$I_2 + 2e = 2I^-$	+0,536
5	B	$H_3BO_3 + 3H^+ + 3e = B\downarrow + 3H_2O$	–0,86	8	O	$O_2\uparrow + 2H^+ + 2e = H_2O_2$	+0,68
52	Te	$Te\downarrow + 2H^+ + 2e = H_2Te\uparrow$	–0,72	35	Br	$Br_2 + 2e = 2Br^-$	+1,085
33	As	$As\downarrow + 3H^+ + 3e = AsH_3\uparrow$	–0,60	8	O	$O_2 + 4H^+(10^{-7}) + 4e = 2H_2O$	+1,230
15	P	$H_3PO_2 + H^+ + e = P + 2H_2O$	–0,51	17	Cl	$Cl_2\uparrow + 2e = 2Cl^-$	+1,36
34	Se	$Se\downarrow + 2H^+ + 2e = H_2Se\uparrow$	–0,41	9	F	$F_2\uparrow + 2e = 2F^-$	+2,87
1	H	$2H^+ + 2e = H_2\uparrow$	0,00	9	F	$F_2\uparrow + 2H^+ + 2e = 2HF$ dd	+3,06
15	P	$P + 3H^+ + 3e = PH_3\uparrow$	+0,06				

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEM.QUYNHON

1.9. Tính chất hóa học

◦ Từ các giá trị về thế ion hóa, ái lực electron, độ âm điện, cấu hình electron, và thế oxi hóa khử chuẩn đã dẫn ra ở các bảng trên, cho thấy khác với các nguyên tố kim loại, các nguyên tố phi kim ở trạng thái tự do đều có khả năng thu electron ***thể hiện tính oxi hóa:***

$$X + ne = X^{n-}$$

và khả năng tách electron để ***thể hiện tính khử*** nhưng không tạo ra ion X^{m+} tự do như kim loại:

$$X - me = X^{m+}$$

Dưới đây nêu một số ví dụ minh họa các tính chất cơ bản của các phi kim.

◦ Không những các phi kim tác dụng trực tiếp với ***các kim loại*** là những nguyên tố có tính đối kháng tạo ra hợp chất ion, còn tác dụng trực tiếp với ***các phi kim*** khác tạo ra hợp chất cộng hóa trị. Ví dụ đa số các phi kim tác dụng trực tiếp với hidro, với oxi; clo oxi hóa brom tạo axit bromic $HBrO_3$...

Ngay cả trường hợp khí hiếm, mặc dù có lớp vỏ bền vững, đặc biệt là xenon cũng có khả năng tạo ra nhiều hợp chất ứng với bậc oxi hóa dương chẳng hạn XeF_2, XeF_4, XeO_3...

◦ *Với nước,* điển hình là các halogen đã oxi hóa H_2O tạo ra HXO:

$$X_2 + H_2O \rightleftharpoons HXO + HCl \text{ (X là clo, brom, iot)}$$

đặc biệt là flo đã oxi hóa H_2O rất mạnh tạo ra oxi:

$$F_2 + 2H_2O = 2HF + O_2$$

Cũng vậy, cacbon khử được hơi nước ở nhiệt độ cao giải phóng H_2 khỏi nước:

$$C + H_2O = CO\uparrow + H_2\uparrow$$

◦ ***Với dung dịch kiềm:*** đa số các phi kim phản ứng với dung dịch kiềm tạo ra muối. Ví dụ:

$$Cl_2 + 2NaOH = NaClO + NaCl + H_2O$$

một số phi kim lại tác dụng với kiềm nóng chảy, chẳng hạn lưu huỳnh tự oxi hóa-khử trong NaOH nóng chảy:

$$3S + 6NaOH_{(nc)} = 2Na_2S + Na_2SO_3 + 3H_2O$$

hoặc photpho tự oxi hóa - khử trong dung dịch kiềm tạo ra photphin và muối hypophotphit:

$$P_4 + 3KOH + 3H_2O = PH_3\uparrow + 3KH_2PO_2$$

◦ ***Với dung dịch axit:*** Đều có khả năng tác dụng với các axit có tính oxi hóa mạnh, chẳng hạn các phi kim ở trạng thái rắn bị HNO_3 đặc, H_2SO_4 đặc nóng oxi hóa tạo ra muối ứng với bậc oxi hóa cao của phi kim đó:

$$S + 6HNO_3 = H_2SO_4 + 6NO_2\uparrow + 2H_2O$$

$$2P + 5H_2SO_{4\,đặc} = 2H_3PO_4 + 5SO_2\uparrow + 2H_2O$$

◦ ***Với muối:*** Một số phi kim tác dụng được với một số muối trong dung dịch nước hoặc ở trạng thái nóng chảy, ví dụ:

$$Br_2 + 2NaI_{(dd)} = I_2 + 2NaBr$$

$$S + 3C + 2KNO_{3\,(rắn)} = K_2S + 3CO_2\uparrow + N_2\uparrow$$

1.10. Nguyên tắc và phương pháp chung điều chế các phi kim

(1) Nguyên tắc

- Dùng dòng điện hoặc dùng chất oxi hóa mạnh để oxi hóa ion X^{n-} thành X, hoặc dùng chất khử mạnh để khử các oxit phi kim khác theo sơ đồ:

$$pX^{n-} + pne = X_p$$

- Khai thác phi kim có sẵn trong thiên nhiên .

(2) Phương pháp

Từ nguyên tắc trên, thực tế đã dùng nhiều phương pháp để điều chế phi kim, dưới đây dẫn ra một số phương pháp để minh họa.

- Phương pháp điện phân:

Phương pháp này chủ yếu dùng điều chế các halogen, một phần điều chế oxi, hidro...

Điện phân hỗn hợp KF+3HF (nóng chảy ở 60^0C) để điều chế flo:

$$2HF = H_2 + F_2$$

Điện phân dung dịch NaCl có màng ngăn để điều chế clo:

$$2NaCl + H_2O = NaOH + Cl_2\uparrow + H_2\uparrow$$

- Phương pháp dùng chất oxi hóa mạnh:

Là phương pháp chủ yếu dùng điều chế các phi kim, ví dụ:

$$2KMnO_4 + 16HCl = 2MnCl_2 + 2KCl + 5Cl_2\uparrow + 8H_2O$$

$$Cl_2 + 2NaBr = Br_2 + 2NaCl$$

Phương pháp dùng chất khử:

$$Zn + 2HCl = ZnCl_2 + H_2\uparrow$$

$$B_2O_3 + 3Mg \xrightarrow{\text{nhiệt độ cao}} 2B + 3MgO$$

- Phương pháp nhiệt phân:

Điều chế những phi kim có hợp chất kém bền :

$$2KMnO_4 \xrightarrow{\text{nung}} K_2MnO_4 + MnO_2 + O_2\uparrow$$

- Khai thác phi kim có sẵn trong thiên nhiên như:
  - Hóa lỏng không khí điều chế oxi và nitơ.
  - Khai thác lưu huỳnh tự do bằng phương pháp nóng chảy lưu huỳnh mỏ.

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEM.QUYNHON

****

2. Hidro và các hợp chất hidrua

Nội dung chủ yếu gồm:

1. Nhận xét chung về nguyên tố hidro. Thành phần các đồng vị. Vị trí hidro trong bảng tuần hoàn các nguyên tố hóa học.
2. Trạng thái thiên nhiên.
3. Phương pháp điều chế .
4. Tính chất lý học và ứng dụng.
5. Tính chất hóa học.
6. Hoạt tính của hidro phân tử. Hidro nguyên tử. Hidro mới sinh. Hidro hoạt động.
7. Đơteri và các hợp chất của đơteri.
8. Hợp chất hidrua.

WWW.FACEBOOK.COM/DAKEM.QUYNHON

2.1. Nhận xét chung về nguyên tố hidro. Các đồng vị. Vị trí hidro trong bảng tuần hoàn

(1) • Hidro là nguyên tố có cấu tạo nguyên tử đơn giản nhất: có một proton trong hạt nhân và một electron ở phần vỏ. Electron này nằm trong phạm vi tác dụng trực tiếp của hạt nhân mà không bị chắn bởi lớp electron trung gian như các nguyên tố khác.

• Ở điều kiện thường khi không bị kích thích, electron duy nhất này chiếm obitan 1s (n = 1) có năng lượng thấp nhất, hình thành đám mây electron dạng cầu có bán kính tính theo thuyết Bo(N.Bohr) là 0,53 Å.

• Do bản chất của proton và do không có lớp electron trung gian, nên hidro có tính chất đặc biệt như tạo ra liên kết hidro, cầu hidro...

Phụ chú 3. • Mặc dù là nguyên tố phổ biến nhưng hidro (hidrogenium) mới được tìm ra vào thế kỷ 16 bởi nhà giả kim thuật người Thụy Sĩ là Paraxen (Paracelsus-1493-1541) khi cho axit tác dụng với sắt. Đến năm 1766 nhà hóa học người Anh là Cavendisơ (Henry Cavendish 1731-1810) mới tách được hidro khỏi hỗn hợp với các khí khác.

• Năm 1787, Lavoadiê(ntoine Lavoidier, người Pháp) chứng minh được nguyên tố đó có trong thành phần của nước nên đặt tên ***hidrogen*** nghĩa là sinh ra nước (từ tiếng Hy Lạp: hidor là nước; gennao là sinh ra.

(2) • Nguyên tử hidro có ba đồng vị, và chỉ có đồng vị của hidro mới có tên riêng và có ký hiệu riêng. Một vài đặc điểm của ba đồng vị đó nêu dưới đây:

Ký hiệu nguyên tử	$^{1}_{1}H$	$^{2}_{1}H$	$^{3}_{1}H$
Thành phần nguyên tử	(p) e	(p + n) e	(p + 2n) e
Ký hiệu đồng vị	H	D	T
Số khối	1	2	3
Nguyên tử khối (đ.C)	1,0081	2,0146	3,0186
Khối lượng nguyên tử	$0,1794.10^{-23}$	$0,3345.10^{-23}$	$0.5012.10^{-23}$
Tên gọi	**proti**	**đơteri**	**triti**

• Đồng vị $^{1}_{1}H$ gọi là ***hidro nhẹ,*** hạt nhân nguyên tử của proti (H^+) gọi là ***proton,*** đồng vị $^{2}_{1}H$ gọi là ***hidro nặng,*** hạt nhân nguyên tử đơteri gọi là ***đơteron.***

Proti và đơteri là đồng vị bền, "hidro thường" có trong thiên nhiên là hỗn hợp hai đồng vị, proti chiếm khoảng 99,9845% ÷ 99,9861% và đơteri chiếm khoảng 0,0139% ÷ 0,0151% tổng số nguyên tử (hoặc 0,02% thể tích là đồng vị đơteri). Trong thành phần tạo ra các hợp chất có trong thiên nhiên thì tỉ lệ số nguyên tử của hai đồng vị đó là D : H = 1: 6800.

Phụ chú 4. • Đồng vị $^{3}_{1}H$ được Rơdepho (E. Rutherford) và cộng tác viên tìm ra năm 1934, là đồng vị phóng xạ β^- với chu kỳ bán hủy 12,262 năm (Johnes-1951):

$$^{3}_{1}H = {}^{4}_{2}He + \beta^-$$

• Triti cũng được tổng hợp trong lò phản ứng hạt nhân khi dùng nơtron để phân hủy hạt nhân liti-6:

$$^{6}_{3}Li + ^{1}_{0}n = ^{3}_{1}H + ^{4}_{2}He$$

• Triti thường xuyên được tạo ra trên tầng cao của khí quyển khi các phản ứng hạt nhân được cảm ứng bởi các tia vũ trụ, tuy nhiên chu kỳ bán hủy ngắn nên đồng vị này chỉ có dấu vết trong thiên nhiên (khoảng 10^{-4}%).

• Về thực tế, các đồng vị của một nguyên tố đều có tính chất lý hóa khá đồng nhất, nhưng tính chất các đồng vị của hidro khác nhau khá nhiều, do đó việc phân chia các đồng vị của hidro dễ hơn việc phân chia đồng vị các nguyên tố khác.

(3) Thế ion hóa, ái lực electron, độ âm điện đã dẫn ở bảng 7,8, 9. Thế điện cực của hidro như sau:

• Thế điện cực trong môi trường axit:

$$2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2\uparrow \qquad E^0 = 0$$

$$H^+ + 1e \rightleftharpoons H \qquad E^0 = -2,1V$$

• Thế điện cực trong môi trường trung tính:

$$2H^+(10^{-7}M) + 2e \rightleftharpoons H_2\uparrow \qquad E^0 = -0,414V$$

• Thế điện cực trong môi trường bazơ:

$$2H_2O + 2e \rightleftharpoons H_2\uparrow + 2OH^- \qquad E^0 = -0,828V$$

$$H_2O + 1e \rightleftharpoons H + OH^- \qquad E^0 = -2,93V$$

(4) Trong bảng tuần hoàn, hidro chiếm vị trí khá đặc biệt được xếp vào nhóm IA hoặc nhóm VIIA.

• Nguyên tử hidro có một electron hóa trị s^1 như các kim loại kiềm, có khả năng tạo ra ion H^+ như ion các kim loại kiềm, [illegible] được đối xử như một ion kim loại M^+ nên hidro được xếp [illegible] nhóm IA.

Mặt khác, hidro có [illegible] tử do, tồn tại trong các hidrua dạng muối với các kim loại như NaH, [illegible] halogen, thế ion hóa của hidro có giá trị gần với thế ion hóa các [illegible], nên được xếp trên flo cùng nhóm VIIA.

• Tuy nhiên, ion H^- không tồn tại tự do trong dung dịch như các ion kim loại kiềm mà luôn kết hợp với nguyên tử hoặc phân tử khác như H_2O..., năng lượng ion hóa lại cao hơn nhiều so với các kim loại kiềm; nguyên tử ái lực electron chỉ bằng khoảng 1/5 ái lực electron của halogen (bảng 13). Như vậy, hidro có tính chất giống nhau và khác nhau so với kim loại kiềm và so với các halogen.

(5) • Hidro hình thành phân tử hai nguyên tử, tuy nhiên phụ thuộc vào thành phần các đồng vị có thể có các dạng phân tử như H_2 (hidro nhẹ), D_2 (hidro nặng), T_2 (triti), HD (proto-đơteri), HT (proto-triti), DT (đơtero-triti).

• Ở điều kiện thường, hidro tự do tồn tại ở dạng phân tử H_2 được hình thành do sự xen phủ hai obitan 1s của hai nguyên tử. Từ đường cong thế năng hình thành phân tử (hình 5), cho thấy năng lượng cực tiểu là –436kJ/ mol ở khoảng cách 0,74 $\mathring{A}$, điều đó cho thấy năng lượng liên kết H–H là 436 kJ/mol:

HÓA HỌC VÔ CƠ

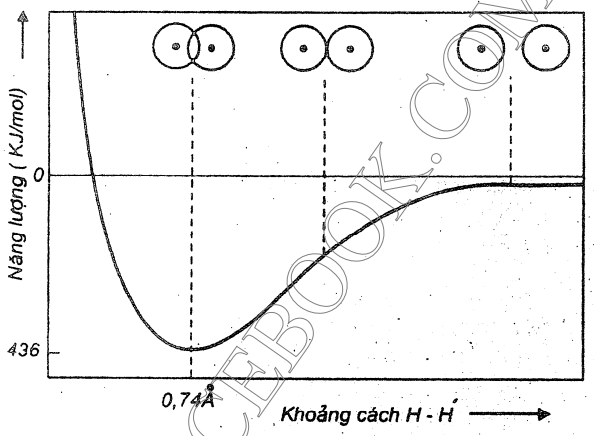
$$H–H = H_2 \qquad \Delta H = -436 kJ/mol.$$

- Giản đồ mức năng lượng obitan phân tử H_2 thể hiện trên hình 6.

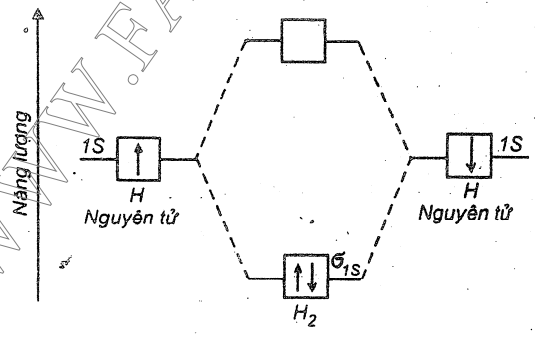
Bảng 13

Thế ion hóa, ái lực electron của các kim loại kiềm, các halogen và của hidro

Nguyên tố	Thế ion hóa I_1(eV)	Ái lực electron (eV)
Li	5,39	0,82
Na	5,14	0,84
K	4,34	0,82
Rb	4,18	–
Cs	3,89	–
Hidro	**13,60**	**0,75**
F	17,4	3,6
Cl	13,0	3,8
Br	11,8	3,5
I	10,5	3,3



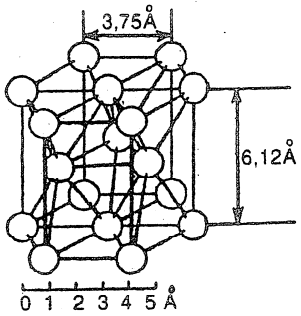
Hình 5. **Sự biến đổi thế năng hình thành phân tử H_2 từ hai nguyên tử hidro**



Hình 6. **Giản đồ mức năng lượng obitan phân tử trong phân tử H_2**

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEMQUYNHON

◦ Ở trạng thái rắn, tinh thể hidro có mạng lưới phân tử H_2 kết tinh theo mạng lục phương với số phối trí 12, tế bào tinh thể có a = 3,75Å và c = 6,12Å (hình 7).



Hình 7. Mạng tế bào tinh thể H_2

2.2. *Trạng thái thiên nhiên*

◦ Trong thiên nhiên, hidro chiếm khoảng 1% theo khối lượng hoặc 16,95% tổng số nguyên tử tạo ra lớp vỏ Trái Đất, chủ yếu là H_2O, các hợp chất hữu cơ, trong thành phần của dầu mỏ, khí thiên nhiên và chất sống. Trong chất sống có khoảng 10,5% khối lượng là hidro, còn trong đất sét có khoảng 1,5%.

◦ Hidro tự do quanh Trái Đất có hàm lượng khá bé, không khí khô có khoảng 5.10^{-5}% theo thể tích hoặc 3.10^{-6}% theo khối lượng. Khí quyển ở độ cao 100 km thì thành phần chủ yếu là hidro tự do.

Hidro tự do cũng có trong khí thiên nhiên như khí miệng núi lửa, trong khí đồng hành; khi các chất hữu cơ phân hủy; cây xanh cũng tạo ra một lượng nhỏ khí hidro.

Phụ chú 5 . ***Khí thiên nhiên*** là thuật ngữ chỉ các khí có trong tất cả các quyển của hành tinh chúng ta. Theo sự phân loại của các nhà địa hóa học thì khí thiên nhiên gồm các loại chủ yếu sau:

◦ ***Khí khí quyển*** : có thành phần chủ yếu là nitơ, oxi, khí cacbonic, khí agon, có dấu vết của khí ozon, khí nitơ dioxit, khí dinitơ oxit, khí hidro, có nguồn gốc hóa học và phóng xạ.

◦ ***Khí mặt đất và dưới nước***: gồm khí thổ nhưỡng, khí đầm lầy, khí trầm tích biển có thành phần chủ yếu là khí cacbonic, khí nitơ, khí oxi, metan, có dấu vết khí hidro, amoniac, hidro sunfua, chất hữu cơ bay hơi, khí cacbon oxit đều có nguồn gốc sinh hóa do quá trình trao đổi với không khí.

◦ ***Khí trong đá trầm tích*** : gồm khí mỏ dầu, mỏ khí, mỏ than, mỏ muối, có thành phần chủ yếu gồm các khí metan, hidrocacbon nặng, đều do nguồn gốc hóa học, sâu vào lòng đất ,do nhiệt độ cao nên hoạt động bình thường của vi sinh vật chấm dứt, vì vậy không có khí do nguồn gốc sinh hóa.

◦ ***Khí núi lửa*** : có thành phần chủ yếu là khí cacbonic, khí sunfurơ, hidro clorua, khí hidro... do nguồn gốc hóa học có lẫn nguồn gốc phóng xạ.

WWW.LIEBOOK.COM/DAYKEM.QUYNHON

2.3. Phương pháp điều chế

Là một trong những nguyên tố có nhiều ứng dụng nên trong thực tế hidro được điều chế một lượng khá lớn.

Nguyên tắc chung điều chế hidro là dùng chất khử hoặc dòng điện để khử ion H^+ (H_3O^+) từ nước hoặc từ dung dịch axit theo sơ đồ sau:

$$2H^+ + 2e = H_2$$

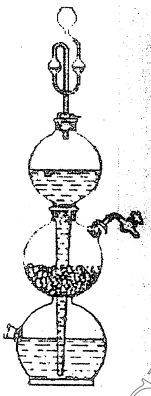
Dưới đây là một số phương pháp thường dùng trong phòng thí nghiệm và trong công nghiệp.

Kim loại tác dụng với axit

◦ Phương pháp thường dùng trong phòng thí nghiệm để điều chế hidro trong bình Kíp (hình 8) là cho Zn hạt tác dụng với dung dịch HCl loãng (1 thể tích dung dịch HCl 38,32% có D = 1,19g/ml + 1 thể tích H_2O):

$$Zn + 2HCl = ZnCl_2 + H_2 \uparrow$$

hoặc cho Zn tác dụng với dung dịch H_2SO_4 loãng (1 thể tích dung dịch H_2SO_4 96% có D = 1,84 g/ml + 8 thể tích H_2O).



Hình 8. Bình Kíp điều chế H_2

Phụ chú 6 • Nếu nồng độ H_2SO_4 cao hơn, khí hidro thu được có thể bị nhiễm bẩn bởi một số khí như SO_2 hoặc H_2S. Nếu Zn không tinh khiết khí H_2 cũng bị nhiễm bẩn bởi một số khí khác như AsH_3, PH_3. Ngoài ra còn có các vết khí như N_2, NO, N_2O, hidrocacbon do hidro đã khử các tạp chất có lẫn trong chất phản ứng ban đầu.

• Để tinh chế hidro từ các phản ứng trên, người ta cho khí qua dung dịch sunfocromic (100 gam $K_2Cr_2O_7$ + 50 gam H_2SO_4 đặc 98% trong 1 lít nước), hoặc cho qua dung dịch $KMnO_4$ để oxi hóa các tạp chất có tính khử; sau đó cho qua dung dịch KOH để hấp thụ các khí có tính axit, cuối cùng khí hidro được làm khô bằng cách cho qua bình đựng $CaCl_2$ hoặc P_2O_5.

• Để loại bỏ khí O_2 là chất khí thường gây tác hại nổ khi cất trữ khí hidro, người ta đã cho qua ống đựng Cu khử nung nóng.

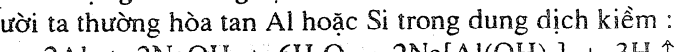
• Nếu dùng Zn rất tinh khiết, khí hidro thoát ra rất chậm, muốn đẩy nhanh quá trình phản ứng cần cho thêm vài giọt dung dịch $CuCl_2$ (nếu dùng dung dịch H_2SO_4 thì cho thêm $CuSO_4$), Cu bị đẩy bám vào Zn tạo ra cặp ganvani, khí hidro tạo ra nhiều hơn.

◦ Về nguyên tắc, những kim loại đứng trước H trong dãy thế điện cực đều có khả năng giải phóng H_2 khỏi dung dịch axit. Tuy nhiên, mức độ và phạm vi áp dụng còn phụ thuộc vào độ tinh khiết của kim loại, vào khả năng hòa tan của muối sản phẩm, vào bản chất của axit. Chẳng hạn khi dùng dung dịch HNO_3 1-2% đã làm lạnh cũng tạo ra khí H_2 nhưng lại chứa nhiều tạp khí như N_2,N_2O... là sản phẩm khử HNO_3:

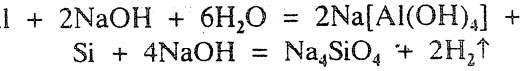
$$Mg + HNO_3(1-2\%) = Mg(NO_3)_2 + H_2 \uparrow$$

Kim loại hoặc phi kim tác dụng với dung dịch kiềm

Trong thực tế, người ta thường hòa tan Al hoặc Si trong dung dịch kiềm :



$$2Al + 2NaOH + 6H_2O = 2Na[Al(OH)_4] + 3H_2\uparrow$$

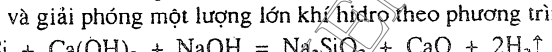


$$Si + 4NaOH = Na_4SiO_4 + 2H_2\uparrow$$

Nói chung, hidro được điều chế theo phương pháp này có độ tinh khiết cao hơn so với phương pháp cho kim loại tác dụng với axit.

Phụ chú 7.

- Các phản ứng trên được dùng để điều chế hidro trong các điều kiện dã chiến như nạp vào các khí cầu hoặc bóng thám không. Trong điều kiện đó, dùng Al hoặc Si ưu việt hơn, chẳng hạn để điều chế 1 m^3 khí hidro ở 0^0C và 1 atm chỉ cần 0,81 kg nhôm hoặc 0,63 kg silic thay cho 2,9 kg Zn hoặc 2,5 kg Fe khi cho tác dụng với axit.
- Trong thực tế người ta còn dùng hợp kim fero-silic (thành phần chính là Fe_3Si) để điều chế nhanh hidro ở mặt trận. Trong quân đội cũng sử dụng một hỗn hợp gồm bột ferosilic có tỷ lệ cao với $Ca(OH)_2$ + NaOH (gọi là hỗn hợp hidrogenit). Khi đốt, hỗn hợp bắt đầu cháy âm ỉ và giải phóng một lượng lớn khí hidro theo phương trình:



$$Si + Ca(OH)_2 + NaOH = Na_2SiO_3 + CaO + 2H_2\uparrow$$

Kim loại tác dụng với nước

- Phương pháp ưu việt để điều chế hidro dùng làm chất khử ở dạng hidro mới sinh là phương pháp cho natri tác dụng với nước:

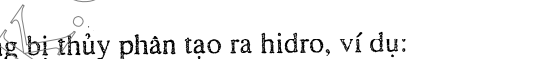
$$2Na + 2H_2O = 2NaOH + H_2\uparrow$$

Vì Na tinh khiết phản ứng rất mãnh liệt với H_2O nên để cho phản ứng xẩy ra nhẹ hơn người ta dùng natri ở dạng hỗn hống .

- Một số kim loại kiềm, kiềm thổ khác cũng được dùng như trên.
- Người ta cũng điều chế hidro bằng cách cho bột nhôm tác dụng với nước nóng khi cho thêm vài giọt dung dịch thuốc tím +NaOH loãng, khí hidro thoát ra mãnh liệt.

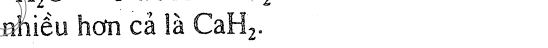
Hidrua ion tác dụng với nước

Nhiều hidrua ion có khả năng bị thủy phân tạo ra hidro, ví dụ:



$$NaH + H_2O = NaOH + H_2\uparrow$$

trong thực tế thường được dùng nhiều hơn cả là CaH_2.

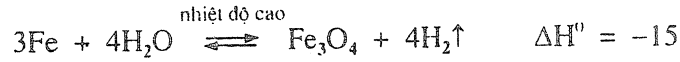


$$CaH_2 + 2H_2O = Ca(OH)_2 + H_2\uparrow$$

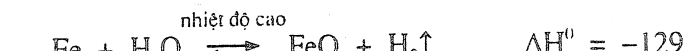
Là phương pháp khá thuận lợi để điều chế khí hidro trong hoàn cảnh dã chiến, về mặt lý thuyết, để điều chế 1 m^3 khí hidro chỉ cần 0,94kg CaH_2 tác dụng với nước mà không cần thêm một hóa chất nào khác .

Kim loại tác dụng với hơi nước

Một số kim loại như Mg , Zn , Mn , Co , Ni , Fe đều có khả năng khử được hơi nước tạo ra hidro, trong thực tế thường cho hơi nước qua sắt nung đỏ:



$$3Fe + 4H_2O \xrightleftharpoons{\text{nhiệt độ cao}} Fe_3O_4 + 4H_2\uparrow \qquad \Delta H^0 = -151\ kJ$$



$$Fe + H_2O \xrightleftharpoons{\text{nhiệt độ cao}} FeO + H_2\uparrow \qquad \Delta H^0 = -129{,}3\ kJ$$

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEMQUYNHON

Phụ chú 8.

◦ Vì rằng cả hai quá trình trên là thuận nghịch, ở mỗi nhiệt độ đều có một trạng thái cân bằng xác định, chẳng hạn ở 700^0C cân bằng được thiết lập với tỷ lệ

$$p(H_2O)/\ p(H_2) = 0,4 / 1$$

◦ Khi nhiệt độ tăng, tỉ lệ đó tăng và ngược lại khi nhiệt độ giảm tỷ lệ đó giảm .Nói cách khác, khi tăng nhiệt độ quá trình khử oxit sắt tăng lên, hiệu suất phản ứng tạo ra khí hidro giảm xuống.

◦ Trong kỹ thuật, quá trình trên được thực hiện ở 700^0C, lượng sắt đã bị oxi hóa thành oxit được tái sinh, bằng cách nung nóng trong khí than và sau đó cho trở lại quá trình sản xuất. Trong một thời gian dài phương pháp trên được dùng để điều chế hidro trong công nghiệp.

Điện phân

◦ Một trong những phương pháp điều chế khí hidro có độ tinh khiết cao là phương pháp điện phân nước. Tuy nhiên nước nguyên chất có độ dẫn điện rất bé nên thường dùng các dung dịch KOH hoặc NaOH (10 – 30 %); dung dịch H_2SO_4 loãng hoặc dung dịch một số muối của các kim loại nhóm IA như Na_2SO_4 làm chất điện phân.

Trong quá trình điện phân thường dùng điện cực platin hoặc bằng sắt mạ niken.

◦ Khi điện phân với thế phân hủy (điện áp phân giải) của nước là 1,23V, có hai thể tích hidro thoát ra ở anot và một thể tích oxi thoát ra ở catot.

◦ Nếu điện phân dung dịch KOH hoặc NaOH :

– Ở bề mặt catot xảy ra quá trình khử H_2O :

$$2H_2O + 2e = H_2\uparrow + 2OH^-$$

– Bề mặt anot xảy ra quá trình oxi hóa ion hidroxyl OH^- :

$$4OH^- - 4e = 2H_2O + O_2\uparrow$$

◦ Nếu điện phân dung dịch H_2SO_4 loãng :

– Ở bề mặt catot xảy ra quá trình khử ion H_3O^+ :

$$2H_3O^+ + 2e = H_2\uparrow + 2H_2O$$

– Bề mặt anot xảy ra quá trình oxi hóa H_2O :

$$2H_2O - 4e = 4H^+ + O_2\uparrow$$

◦ Nếu điện phân dung dịch Na_2SO_4 hoặc K_2SO_4 :

– Ở bề mặt catot xảy ra quá trình khử H_2O :

$$2H_2O + 2e = H_2\uparrow + 2OH^-$$

– Bề mặt anot xảy ra quá trình oxi hóa H_2O :

$$2H_2O - 4e = 4H^+ + O_2\uparrow$$

Trong công nghiệp, hidro được điều chế bằng phương pháp điện phân dung dịch NaCl có màng ngăn cách hai điện cực, cùng với sản phẩm NaOH và Cl_2 :

$$2NaCl + 2H_2O = 2NaOH + Cl_2\uparrow + H_2\uparrow$$

Phụ chú 9.

◦ Khí hidro tinh khiết có thể thu được khi điện phân dung dịch nước barit (bari hidroxit) với điện cực niken. Sự nhiễm bẩn bởi khí CO_2 sẽ nhanh chóng được loại bỏ do tạo ra kết tủa $BaCO_3$.

◦ Sự nhiễm bẩn trong quá trình điện phân còn do một phần khí O_2 khuếch tán qua dung dịch chất điện phân, để tránh sự nhiễm bẩn này đến mức thấp nhất (tránh sự khuếch tán của O_2) người ta thường dùng ống chữ U làm dụng cụ điều chế.

WWW.LACESOLUTION.COM.VN

Tách hidro từ khí lò than

- Cho hơi nước qua than cốc nung nóng ở 1000^0C :

$$C + H_2O \xrightarrow{1000^0C} CO + H_2 \qquad \Delta H^0 = 129,7kJ$$

thu được hỗn hợp *khí lò than* gồm 44%CO, 45%H_2, ngoài ra còn lượng nhỏ khí CO_2 khoảng 5%, và N_2 khoảng 6% thể tích.

- Để tách khí CO_2, người ta rửa hỗn hợp với nước ở áp suất cao, CO_2 tan vào nước . Làm lạnh khí còn lại đến khoảng -200^0C bằng không khí lỏng tách được CO và N_2. Vết CO còn lại được tách bằng cách cho qua vôi tôi xút nóng :

$$CO + NaOH = HCOONa$$

Khí hidro thu được bằng phương pháp này khá tinh khiết thường dùng trong công nghiệp để hidro hóa chất béo .

Phụ chú 10.

- Người ta cũng cho hỗn hợp khí lò than với lượng hơi nước dư qua chất xúc tác oxit sắt hoặc coban ở 400^0C :

$$CO + H_2O \text{ hơi} \xrightarrow{400^0C} CO_2 + H_2$$

Rửa hỗn hợp khí với nước ở áp suất cao, khí CO_2 tan vào nước còn lại khí N_2. Lượng khí CO còn lại khoảng 1% thể tích cho qua dung dịch Cu(I) clorua trong amoniac:

$$CuCl + 2NH_3 = [Cu(NH_3)_2]Cl$$

$$[Cu(NH_3)_2]Cl + CO = [Cu(NH_3)_2CO]Cl$$

- Khí hidro thu được từ phương pháp này còn lẫn khí N_2 được dùng để sản xuất NH_3.

Chế biến từ khí metan

- Cho hỗn hợp gồm metan và hơi nước đã nung nóng ở 1100^0C rồi cho qua chất xúc tác:

$$CH_4 + H_2O\,(\text{hơi}) \xrightarrow{t^0C;\ xt} CO + H_2 \qquad \Delta H^0 = 205\ kJ$$

- Một phương pháp khác để điều chế hidro từ metan là dựa theo phương trình:

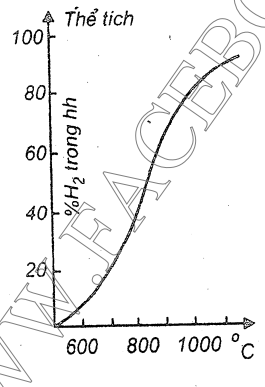
$$CH_4 + CO_2 \xrightarrow{t^0C} 2CO + 2H_2 \quad \Delta H^0 = 247\ kJ$$

ở nhiệt độ cao cân bằng trên thực tế chuyển theo chiều thuận.

- Để lấy riêng khí hidro, người ta cũng chế hóa hỗn hợp như phương pháp đã nêu trên.
- Từ metan, người ta cũng điều chế được khí hidro bằng cách nhiệt phân ở 1000^0C (hình 9) theo phương trình:

$$CH_4 \xrightarrow{t^0C} C + 2H_2 \qquad \Delta H^0 = -75\ kJ$$

tại nhiệt độ đó khoảng 90% CH_4 bị phân hủy.



Hình 9 **.- Cân bằng phân hủy metan**

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEMQUYNHON

Hóa lỏng phân đoạn khí lò cốc

Khí thoát ra từ lò luyện than cốc gọi là ***khí lò cốc*** là hỗn hợp gồm 55%H_2, 25%CH_4, 2% hidrocacbon nặng, 4-5%CO, 2%CO_2, và 10-12% N_2 (theo thể tích) có nhiệt độ sôi khác nhau nên khi hóa lỏng phân đoạn có thể tách được H_2 và N_2, dùng trong quá trình tổng hợp NH_3.

Chế biến canxi cacbua

Trong công nghiệp người ta cũng điều chế hidro bằng cách cho CaC_2 tác dụng với hơi nước ở nhiệt độ nóng đỏ:

$$CaC_2 + 5H_2O \xrightarrow{t^0C\ cao} CaCO_3 + CO_2\uparrow + 5H_2\uparrow \quad \Delta H^0 = -335\ kJ$$

2.4. Tính chất lý học và ứng dụng

(1) Ở trạng thái tự do, phân tử hidro gồn hai nguyên tử, là chất khí không màu, không mùi , không vị , một số hằng số lý học quan trọng của hidro nêu ở bảng 14 dưới đây.

Bảng 14

Hằng số lý học quan trọng của hidro

Khối lượng riêng ở 0^0C và 760mmHg	0,08987gam / lít
Nhiệt độ sôi	$-252,8^0$C ; khối lượng riêng là 0,0700gam/lít
Nhiệt độ nóng chảy Nhiệt độ tới hạn Áp suất tới hạn	$-259,2^0$C ; khối lượng riêng là 0,0673gam/lít $-239,9^0$C 12,8 atm
Nhiệt hóa hơi của hidro lỏng	Ở $-252,8^0$C : 452,8 ÷ 477kJ/gam .
Nhiệt nóng chảy của hidro rắn	58,6 J/gam .
Độ tan trong nước	Ở 0^0C : 0,0215 V H_2 tan trong 1 V H_2O Ở 18^0C : 0,0185 V H_2 tan trong 1 V H_2O
Độ tan trong rượu	Ở nhiệt độ thường 0,069 thể tích H_2 tan trong 1 thể tích rượu
Hidro phân tử	Độ dài liên kết H ↔ H = 0,74Å Nhiệt tạo thành từ 2H = 429,780 kJ/mol (0^0K)
Hidro nguyên tử	Thế ion hóa = 13,595eV Ái lực electron = 0,747eV

Từ bảng trên cho thấy nhiệt độ nóng chảy, nhiệt độ sôi của H_2 đều thấp, khối lượng riêng bé nên tốc độ khuếch tán lớn; ít tan trong nước nhưng dễ tan trong một số kim loại nóng chảy.

Phụ chú 11 : Khác với hidro nguyên tố (H_2), đơteri nguyên tố (D_2) có nhiệt độ nóng chảy ($-254,6^0$C) và nhiệt độ sôi ($-249,7^0$C) thấp hơn. Không những thế, nhiều tính chất khác của D_2

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEM.QUYNHON

cũng khác H_2 chẳng hạn nhiệt độ tới hạn của D_2 cao hơn H_2 5^0 ; phân tử dạng D_2 khó bị nhiệt phân hơn phân tử H_2; độ bền nhiệt của phân tử HD lớn hơn phân tử H_2 và D_2.

Phụ chú 12 . ◦ Vì phân tử H_2 có độ bền lớn, khó bị cực hóa, có kích thước bé nên nhiệt độ nóng chảy, nhiệt độ sôi đều thấp.

◦ Vì có khối lượng riêng bé, nhẹ nhất trong tất cả các chất khí; nhẹ hơn không khí gần 15 lần, nên được dùng để bơm vào bóng thám không, vào khí cầu.

Phụ chú 13 . ◦ Vì hidro có khối lượng riêng bé nên có tốc độ khuếch tán lớn nhất. Theo thuyết động học, biểu thức chung của vận tốc trung bình của một phân tử khí có dạng:

$$v = 14530\sqrt{\frac{T}{M}}\ \text{cm/s}$$

T là nhiệt độ tuyệt đối; M là khối lượng phân tử. Từ biểu thức đó ta thấy tốc độ khuếch tán của hidro lớn gấp 3,8 lần tốc độ khuếch tán của không khí, do vậy chúng ta hiểu tại sao hidro không tích tụ trên bề mặt của Trái Đất.

◦ Cũng do có tốc độ khuếch tán lớn nên khí hidro có độ dẫn nhiệt khá lớn, vì vậy nếu dùng hidro để làm nguội một vật nóng thì vật đó sẽ nguội nhanh hơn sáu lần so với không khí

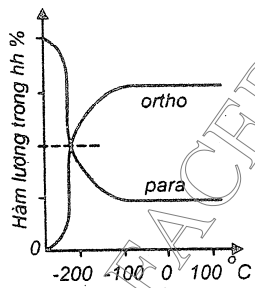
Phụ chú 14 . ◦ Đặc biệt một số kim loại như Ni , Pt , Pd dễ hòa tan khí hidro, ngược lại một số kim loại khác như Ag lại không có khả năng đó . Một lá paladi , ở 240^0C , dày 1mm có khả năng cho thấm qua $42,3cm^3$ khí hidro trong 1 phút trên diện tích bề mặt $1cm^2$. Một thể tích paladi ở nhiệt độ phòng có thể hấp thụ 300-850 thể tích khí hidro, lúc đó paladi trở nên dòn hoặc có vết nứt. Hidro tan trong paladi chủ yếu ở dạng nguyên tử.

◦ Độ hòa tan của hidro trong sắt phụ thuộc vào nhiệt độ:

t^0C =	500	700	900	1100	1200	1350	1450	1550^{0}C
v_{H_2} / v_{Fe} =	0,05	0,14	0,37	0,55	0,65	0,80	0,87	2,04

Bước nhảy đột ngột trong khoảng 1450^0C và 1550^0C là do sự biến đổi trạng thái tập hợp của sắt từ dạng thù hình γ-Fe sang dạng δ-Fe lúc nhiệt độ nóng chảy 1539^0C ; hidro tan trong sắt nóng chảy cũng ở trạng thái nguyên tử.

Phụ chú 15 . ◦ Ở điều kiện thường, hidro là một hỗn hợp hai dạng thù hình *ortho-hidro* và *para-hidro*. ở khoảng -200^0C là hỗn hợp gồm 50% ortho- và 50% dạng para-. còn ở nhiệt độ thường có khoảng 75% dạng ortho- và 25% dạng para-. Ở nhiệt độ thấp thành phần hỗn hợp chuyển dần về phía para-và ở khoảng 0^0K gần như là 100% dạng para-hidro (hình 10).



Hình 10. **Cân bằng các dạng thù hình của hidro**

◦ Cả hai dạng thù hình đều có tính chất hóa học giống nhau , nhưng khác nhau về tính chất lý học như nhiệt độ nóng chảy, nhiệt độ sôi, nhiệt dung, độ dẫn điện...

Nhiệt độ nóng chảy dạng ortho -: $13,83^0$K ; dạng para- : $13,85^0$K

Nhiệt độ sôi dạng ortho-: $20,26^0$K ; dạng para-: $20,39^0$K

◦ Người ta đã giải thích sự tồn tại của 2 dạng thù hình đó là do khả năng quay khác nhau của hai proton trong thành phần của phân tử H_2. Trong trường hợp ortho-hidro, các proton quay quanh trục riêng của mình theo cùng một hướng; ngược lại trong trường hợp para-hidro chúng quay theo hai hướng ngược nhau.

(2) ◦ Ngoài một số ứng dụng nêu trên, một lượng lớn hidro được dùng để sản xuất amoniac từ quá trình tổng hợp với nitơ theo phương pháp Ha-be (F.Haber – 1904).

◦ Hidro được dùng làm nguyên liệu để sản xuất metanol theo phương trình :

WWW.FACEBOOK.COM/DIENTUYEN

$$CO + 2H_2 \xrightarrow[200\text{-}300\ atm\ ;\ xt]{300\text{-}400^0C} CH_3OH$$

sản xuất axit clohidric nước oxigen ... làm nguyên liệu trong quá trình chế hóa dầu mỏ, chế hóa étxăng nhân tạo từ than đá; hidro hóa dầu thực vật...

- Lợi dụng nhiệt độ cao khi đốt cháy hidro với oxi, để làm nóng chảy các kim loại khó nóng chảy, hoặc làm nóng chảy thạch anh... hidro còn được dùng trong việc chế tạo dây tóc bóng đèn điện, gần đây người ta đã dùng hidro lỏng làm nhiên liệu cho động cơ đốt trong.

2.5. *Tính chất hóa học*

(1) Nhận xét chung

Tính chất hóa học của hidro được quyết định bởi ba quá trình :

- Mất electron hóa trị tạo ra ion H^+ thể hiện *tính khử* :

$$H - e = H^+ \qquad \Delta H^0 = 1312\ kJ/mol$$

Phụ chú 16. Proton (H^+) có kích thước bé ($r \approx 1,5.10^{-13}$ cm) lại tích điện dương , nên có khả năng làm nhiễu loạn đám mây electron của các nguyên tử xung quanh, do đó không thể tồn tại một mình mà luôn luôn kết hợp với ion hoặc phân tử khác :

$$H^+ + [CO_3]^{2-} = [HCO_3]^-$$

$$H^+ + NH_3 = NH_4^+$$

$$H^+ + H_2O = H_3O^+$$

Trong dung dịch nước tồn tại ở dạng hidrat hóa H_3O^+, $H_7O_3^+$, $H_9O_4^+$ vì vậy trong dung dịch axit không có ion H^+.

- Kết hợp electron tạo thành ion H^-, thể hiện *tính oxi hóa*

$$H + e = H^- \qquad \Delta H^0 = -67\ kJ/mol$$

Ion H^- có cấu trúc của nguyên tử heli ($1s^2$), có khả năng tồn tại trong tinh thể hidrua dạng muối như NaH, BaH_2 ... Liên kết trong hợp chất là liên kết ion, với khuynh hướng này hidro thể hiện bản chất phi kim.

- Góp chung electron tạo thành cặp electron hình thành liên kết cộng hóa trị như trong phân tử H_2, CH_4...

Từ giá trị thế điện cực cho thấy trong môi trường axit cũng như môi trường bazơ ion H^- có tính khử mạnh hơn hidro nguyên tử H, dạng nguyên tử H lại có tính khử mạnh hơn dạng phân tử H_2.

(2) Khả năng phản ứng với các đơn chất

Phản ứng với các nguyên tố nhóm IA

Các kim loại kiềm phản ứng trực tiếp khi nung nóng trong luồng khí hidro tạo ra hidrua ion

$$2M + H_2 = 2MH \qquad (M \text{ là Li ; Na , K , Rb , Cs})$$

WWW.FREEBOOK.COM.VN KEM.QUYNHON

Phụ chú 17.

- LiH tạo ra khi cho Li nóng chảy trong khí H_2, chất tinh thể màu trắng, nóng chảy ở 680°C , bị phân hủy hoàn toàn ở 850°C, là chất khử mạnh.
- Natri bắt đầu hấp thụ hidro ở 200°C, đến khoảng 300-350°C sự hấp thụ tối đa, 1 thể tích natri lỏng hấp thụ được 126 thể tích hidro. NaH là chất rắn mầu trắng, có tính khử hóa mạnh, có tác dụng xúc tác, khi nung nóng bị phân hủy.
- Kali bắt đầu phản ứng với hidro ở 200°C tạo ra KH, ở 300-400°C 1 thể tích kali hấp thụ 125-235 thể tích khí hidro, phân hủy trong không khí ẩm, là chất khử mạnh.
- Rubidi và xezi đều tạo ra RbH và CsH Rb bắt đầu tác dụng ở 300°C , phản ứng xẩy ra mạnh ở 620-680°C hiệu suất có thể đạt 90%, còn xezi bắt đầu phản ứng ở 580-620°C. Cả hai đều là chất rắn mầu trắng, bốc cháy trong không khí, bị phân hủy khi nung nóng, đều có tác dụng khử mạnh.

Phản ứng với các nguyên tố nhóm IIA

Trừ beri không có phản ứng trực tiếp, các kim loại còn lại trong nhóm này đều phản ứng trực tiếp tạo ra hidrua ion :

$$M + H_2 = MH_2 \qquad (\text{M là Mg , Ca , Sr , Ba})$$

Phụ chú 18.

- Be không phản ứng trực tiếp với hidro . Mg có phản ứng trực tiếp nhưng khó khăn . Hợp chất BeH_2 được điều chế bằng phương pháp gián tiếp, bị phân hủy ở 125°C.
- Canxi vụn bắt đầu phản ứng ở 0°C nhưng canxi khối bắt đầu phản ứng ở 150-300°C tạo ra CaH_2 , là chất rắn tinh thể, phân hủy hoàn toàn ở 800°C .
- SrH_2 và BaH_2 đều tạo ra trực tiếp từ các nguyên tố. Stronti bắt đầu tác dụng ở 400°C , còn bari ở 180°C. Cả hai đều là chất rắn mầu trắng phân hủy khi nung nóng, đều tự bốc cháy trong không khí .

Phản ứng với các nguyên tố nhóm IIIA

Các nguyên tố nhóm IIIA không phản ứng trực tiếp với hidro phân tử, có phản ứng với hidro nguyên tử nhưng tạo ra những hợp chất không bền.

Phụ chú 19.

- Cả hai dạng thù hình của B (dạng tinh thể và dạng vô định hình) đều trơ với hidro. Hợp chất có dạng B_nH_{n+4} và B_nH_{n+6} gọi là boran đều tạo ra bằng phương pháp giản tiếp. Các boran có tính chất gần với hidrocacbon và các silan (xem tiếp chương 9).
- Nhôm không tác dụng trực tiếp với hidro, còn gali và indi không tác dụng với hidro phân tử, nhưng hidro nguyên tử phản ứng với gali ở 100-120°C tạo ra hidrua ion mầu trắng, còn với indi tạo ra hidrua không bền bị phân hủy ngay ở nhiệt độ phòng; riêng tali phản ứng với hidro phân tử ở 600°C nhưng cũng tạo ra hidrua không bền.

Phản ứng với các nguyên tố nhóm IVA

- Cacbon phản ứng trực tiếp với hidro khi có mặt của chất xúc tác là Ni ở 500 -1000°C tạo ra CH_4 , ở nhiệt độ cao hơn tạo ra hidrocacbon khác.

$$C + 2H_2 = CH_4$$

Khi phóng điện qua điện cực bằng than trong luồng khí hidro một số hidrocacbon cũng được tạo thành, ở nhiệt độ khoảng 3000°C tạo ra axetylen :

$$2C + H_2 \overset{3000^0C}{=} C_2H_2$$

- Si và Ge không phản ứng trực tiếp với hidro.

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEM.QUYNHON

- Sn và Pb tác dụng trực tiếp với hidro nguyên tử tạo ra stanan và plomban (SnH_4 và PbH_4) có mặt chất xúc tác nung nóng.

Phản ứng với các nguyên tố nhóm VA

- Nitơ tác dụng trực tiếp với hidro khi có mặt chất xúc tác (Ru, Fe với hỗn hợp Al_2O_3) ở 400^0C tạo ra NH_3

$$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$$

Trong thực tế, điều chế NH_3 ở 350-600^0C, áp suất khoảng 350atm, hiệu suất khoảng 10-20% .

- Photpho không phản ứng trực tiếp với hidro, sản phẩm PH_3 tạo ra gián tiếp từ các phản ứng khác, asen có phản ứng trực tiếp nhưng phải ở áp suất cao hoặc phản ứng với hidro nguyên tử. Tương tự, SbH_3 tạo ra khi cho Sb tác dụng với hidro nguyên tử, còn Bi không tác dụng.

Phản ứng với các nguyên tố nhóm VIA

- Oxi tác dụng trực tiếp với hidro bắt đầu ở 300^0C :

$$2H_2 + O_2 \rightleftharpoons 2H_2O$$

khi tăng nhiệt độ vận tốc phản ứng tăng, đến 500^0C gây hiện tượng nổ do tăng thể tích. Với oxi nguyên tử tạo ra H_2O_2.

- Khi cho luồng khí hidro qua lưu huỳnh nóng chảy tạo ra hidro sunfua H_2S có lẫn một ít H_2S_2 ở nhiệt độ khoảng 300^0C.
- Selen và telu phản ứng trực tiếp với hidro khi nung nóng tạo ra H_2S và H_2Te.

Phản ứng với các nguyên tố nhóm VIIA

Phản ứng trực tiếp với hidro, mức độ mãnh liệt giảm dần theo chiều tăng số thứ tự nguyên tố . Hidro cháy trong khí flo ở ngay nhiệt độ -250^0C trong bóng tối , đến iot phải nung nóng , sản phẩm tạo thành là hidro halogenua

$$H_2 + X_2 = 2HX$$

Phản ứng với các nguyên tố chuyển tiếp

- Đa số các nguyên tố chuyển tiếp đều không phản ứng trực tiếp với hidro để tạo ra hợp chất hidrua như các nguyên tố họ s và họ p nêu trên, mà tan trong các kim loại nóng chảy, chẳng hạn:

Với áp suất 1060 N/ m^2 (khoảng 10,5 atm) hidro tan trong Ag nóng chảy với tỷ lệ thể tích như sau:

t^0C	420	600	700	800	900
V (H_2)	6,06%	1,9%	2,5%	3,6%	4,6%

- Hidro phân tử không tan trong vàng nóng chảy, nhưng hidro nguyên tử hòa tan một ít tạo ra hidrua không bền, phân hủy ở 100^0C tạo ra Au và H_2.

WWW.FREEBOOK.COM.VN DAY KEM QUY NHON

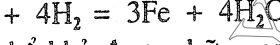
- Hidro tan trong Zn nóng chảy tạo ra dung dịch rắn; còn trong điều kiện phóng điện thủy ngân hóa hợp với hidro tạo ra các hidrua thủy ngân nhưng rất không bền; bị phân hủy ngay cả ở -83^0C.
- Sắt nóng chảy hấp phụ hidro với lượng khá lớn, có thể đạt đến $28cm^3$ hidro trên 100 gam sắt nóng chảy . Sự phản hấp phụ xẩy ra ở 300^0C .

(3) Phản ứng cộng hợp

Phản ứng với các hợp chất hữu cơ chưa bão hòa (phân tử có chứa liên kết đôi hoặc liên kết ba) khi có mặt chất xúc tác như Ni hoặc Pd. Ví dụ etylen thành etan, xianometan ($CH_3-C\equiv N$) thành etylamin , etanal thành etanol ...

(4) Phản ứng khử các oxit kim loại

Một số kim loại bị khí hidro khử thành kim loại khi nung nóng, chẳng hạn



$$Fe_3O_4 + 4H_2 = 3Fe + 4H_2O$$

Về nguyên tắc, hidro chỉ có thể khử được những oxit kim loại có ΔG cao hơn ΔG tạo thành H_2O từ H_2 ở nhiệt độ thích hợp. Chẳng hạn, H_2 khử được các oxit như Ag_2O, Cu_2O, PbO, SnO_2 ... H_2 cũng khử được ZnO nhưng phải ở nhiệt độ trên 1500^0C...

2.6. Hoạt tính của hidro phân tử . Hidro nguyên tử . Hidro mới sinh . Hidro hoạt động

Phân tử ***hidro thường*** là do những nguyên tử hidro liên kết từng đôi tạo ra những phân tử (H_2) có lớp vỏ khí trơ heli nên rất bền vững, do vậy ở nhiệt độ thường hidro rất kém hoạt động về mặt hóa học .

Quá trình phân li phân tử H_2 thành nguyên tử là quá trình thu nhiệt

$$H_2 \rightleftharpoons 2H \qquad \Delta H^0 = +432 \text{ kJ/mol}$$

xẩy ra ở nhiệt độ cao và ở áp suất thấp :

Nhiệt độ ^0C	1700	2200	2800	3200	3700
% phânhủy 760 mmHg:	0,33	3,1	17	34	61
1mmHg :	8,7	57,5	96	99,3	99,9

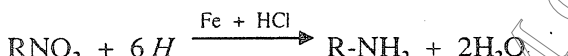
Như vậy, ở áp suất khí quyển và ở khoảng 2000^0C thì 100 phân tử H_2 chỉ có 3 phân tử phân li thành nguyên tử. Khí càng loãng sự phân li càng cao, khi đun nóng trên 3000^0C và ở áp suất 1 mmHg mới phân li hoàn toàn thành nguyên tử.

Quá trình trên có thể thực hiện bằng cách cho luồng khí hidro ở áp suất khí quyển qua hồ quang với hai điện cực bằng vonfram, ở đó hidro phân tử bị phân hủy một phần thành nguyên tử, đến lượt các nguyên tử này lại kết hợp với nhau phát ra nhiều nhiệt, đó là nguyên tắc hoạt động của đèn xì hidro nguyên tử.

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEM.QUYNHON

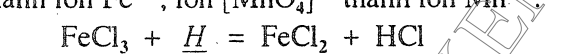
Hidro nguyên tử rất hoạt động, tạo ra các hợp chất hidrua với kim loại ngay ở nhiệt độ phòng hoặc đun nóng , khử được nhiều oxit kim loại, đẩy được một số kim loại như Pb, Cu, Ag ra khỏi dung dịch muối mà hidro thường không có khả năng.

Hidro mới sinh là loại hidro nguyên tử vừa mới được tạo ra bằng các phản ứng hóa học hoặc bằng phương pháp điện phân, chưa kịp kết hợp thành phân tử đã tham gia vào phản ứng. Ví dụ khử hợp chất nitro thành amin :

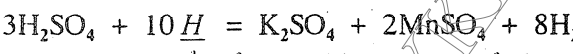


$$RNO_2 + 6\underline{H} \xrightarrow{Fe + HCl} R\text{-}NH_2 + 2H_2O$$

khử được ion Fe^{3+} thành ion Fe^{2+} , ion $[MnO_4]^{2-}$ thành ion Mn^{2+} :



$$FeCl_3 + \underline{H} = FeCl_2 + HCl$$

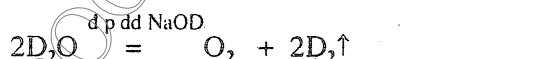


$$2KMnO_4 + 3H_2SO_4 + 10\underline{H} = K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 8H_2O$$

Hidro hoạt động là thuật ngữ để chỉ loại hidro nguyên tử được tạo ra từ hidro phân tử, nhờ tác dụng phóng điện, lúc này hidro trở nên hoạt động hơn. Thuật ngữ đó cũng chỉ cả loại hidro phân tử bị hấp phụ hoặc hòa tan trong một số kim loại khi nóng chảy, chẳng hạn trong phản ứng hợp hidro và etylen phải dùng Ni nung nóng làm xúc tác, hidro dã bị hấp phụ trên bề mặt Ni trở nên hoạt động hơn, nên đã tham gia vào phản ứng.

2.7. Đơteri và các hợp chất của đơteri

- Là đồng vị của hidro, tính chất hóa học của đơteri cũng như hợp chất của đơteri tương tự tính chất của đơn chất và hợp chất tương ứng của hidro.
- Phương pháp điều chế D_2 tương tự điều chế H_2, bằng cách cho Na tác dụng với nước nặng D_2O hoặc điện phân dung dịch NaOD :



$$2D_2O \xrightarrow{đ\ p\ dd\ NaOD} O_2 + 2D_2\uparrow$$

Phụ chú 20. Đơteri oxit D_2O lần đầu tiên được điều chế vào năm 1932 bằng cách điện phân nước nhẹ. Năm sau , Lewis và Macdonald mới điều chế được dạng tinh khiết.

- Nước thường có chứa một lượng nhỏ D_2O. Khi điện phân, ban đầu nước thường bị phân hủy, nước nặng được tích lũy lại, bằng cách chưng cất phân đoạn nước giàu các phân tử D_2O, được nước nặng gần tinh khiết. Trong nước nặng luôn có chứa cả hai dạng D_2O và H_2O ngoài ra còn có cả HOD.

Hiện nay, nước nặng được sản xuất ở quy mô công nghiệp, sử dụng chủ yếu làm chất làm chậm nơtron trong các lò phản ứng hạt nhân, làm nguồn điều chế đơteri dùng cho các phản ứng nhiệt hạch.

Nước thường H_2O và nước nặng D_2O có một số tính chất khác nhau :

- Các phản ứng của D_2O xẩy ra chậm hơn rất nhiều so với H_2O.
- D_2O kìm hãm hoạt động sống của cơ thể , làm giảm hoạt tính của các loại men.
- Một số hằng số vật lý của D_2O và H_2O dẫn ra trong bảng 15.

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEM.QUYNHON

Bảng 15

Một số hằng số vật lý quan trọng của D_2O và H_2O

Hợp chất	H_2O	D_2O
Phân tử khối (đvC)	18	20
Khối lượng riêng ở 20^0C (g/ cm^3)	0,9982	1,1056
Khối lượng riêng cực đại ở t^0C	4^0C	$11,5^0C$
Nhiệt độ sôi (^0C)	100	101,42
Nhiệt độ nóng chảy (^0C)	0	3,82
Tích số tan (25^0C)	1.10^{-14}	$1,95.10^{-15}$
Khả năng hòa tan NaCl trong 100 gam dung môi	39	30,5

Từ D_2O có thể điều chế các hợp chất khác có công thức và tính chất hóa học hóa học tương tự các hợp chất của hidro, chẳng hạn :

- ND_3 (dơtero-amoniac) tương tự amoniac NH_3

$$Mg_3N_2 + 6D_2O = 3Mg(OD)_2 + 2ND_3\uparrow$$

$$ND_3 + D_2O \rightleftharpoons ND_4^+ + OD^-$$

- NaOD (natri dơtero-hidroxit) tương tự NaOH

$$2Na + 2D_2O = 2NaOD + D_2\uparrow$$

$$NaOD + DCl = NaCl + D_2O$$

- D_3PO_4 (axit dơtero - photphoric) cũng được điều chế bằng cách cho P_4O_{10} tác dụng với D_2O :

$$P_4O_{10} + 2D_2O = 4DPO_3$$

$$P_4O_{10} + 6D_2O = 4D_3PO_4$$

- D_2SO_4 (axit dơtero-sunfuric) cũng được điều chế bằng cách cho SO_3 tác dụng với D_2O như H_2SO_4; Các axit khác như DNO_3, $DClO_4$, cũng điều chế tương tự HNO_3, $HClO_4$ ...

- Các muối hoặc dơtero-oxit:

$$D_2SO_4 + 2ND_3 = (ND_4)_2SO_4$$

$$Na_2SO_4 + 10D_2O = Na_2SO_4.10D_2O$$

$$Al^{3+} + 3(OD^-) = Al(OD)_3\uparrow$$

- Các dơtero-cacbon cũng có tính chất tương tự hidrocacbon :

$$CaC_2 + 2D_2O = C_2D_2\uparrow + Ca(OD)_2$$

2.8. *Các hợp chất hidrua*

Hidrua là thuật ngữ để chỉ sản phẩm của phản ứng khi cho các nguyên tố hóa hợp với hidro tạo ra hợp chất phù hợp hóa trị hoặc không phù hợp hóa trị.

Dựa vào bản chất liên kết hóa học trong các loại hidrua, người ta đã chia các hidrua thành nhiều loại, nhưng có ba loại chủ yếu sau :

- Hidrua ion (hidrua tạo muối).
- Hidrua cộng hóa trị (hidrua tạo khí).
- Hidrua kiểu kim loại.

WWW.LIBOOK.COM.VN

Bảng 16

Nguyên tố tạo ra các dạng hidrua

Li		Be												B	C	N	O	F
Na		Mg												Al	Si	P	S	Cl
K	Ca		Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga		Ge	As	Se	Br
Rb	Sr		Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In		Sn	Sb	Te	I
Cs	Ba		La-Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl		Pb	Bi	Po	At

(Hidrua ion) (Hidrua kiểu kim loại) (Hidrua cộng hóa trị)

(1) ◎ *Hidrua ion* là hợp chất không màu dạng tinh thể, giống muối ăn nên còn gọi là *hidrua tạo muối* . Vì ái lực electron rất bé so với các halogen nên xu hướng tạo thành ion âm H^- như các halogen tạo ra ion X^- là rất hạn chế, nên chỉ có các kim loại kiềm và kiềm thổ mới có khả năng tạo thành hidrua ion.

◎ Liên kết trong phân tử hidrua tạo muối là liên kết ion, bằng chứng là khi điện phân dung dịch hidrua ion trong muối halogenua kim loại kiềm nóng chảy được khí H_2 ở anot.

◎ Hidrua các kim loại kiềm có cấu trúc tinh thể mạng muối ăn NaCl, MgH_2 thuộc mạng rutin như TiO_2, các kim loại kiềm thổ thuộc dạng tà phương như $PbCl_2$, một số tính chất dẫn ra ở bảng 17.

Bảng 17

Một số tính chất của hidrua ion

Hợp chất	Khối lượng riêng (g/cm^3)	ΔH^0 (kcal/mol)	Dạng tinh thể
LiH	0,778	–21,67	lập phương dạng NaCl
NaH	1,360	–13,69	lập phương dạng NaCl
KH	1,430	–13,82	lập phương dạng NaCl
RbH	2,50	–11,30	lập phương dạng NaCl
CsH	3,41	–11,92	lập phương dạng NaCl
MgH_2	1,42	–17,79	dạng rutin TiO_2
CaH_2	1,90	–41,65	tà phương kiểu $PbCl_2$
SrH_2	3,27	–42,30	tà phương kiểu $PbCl_2$
BaH_2	4,15	–40,9	tà phương kiểu $PbCl_2$

◎ Các hidrua ion đều kém bền nhiệt, LiH phân hủy ở nhiệt độ cao, nhưng nhiều hidrua khác phân hủy ngay ở nhiệt độ thường (xem phụ chú 17, 18).

◎ Về mặt hóa học, các hidrua ion đều có hoạt tính hóa học cao, điển hình là phản ứng thủy phân. Đặc trưng nhất của phản ứng thủy phân các hidrua ion là tạo ra H_2, xảy ra theo cơ chế oxihóa–khử.

$$NaH + H_2O = NaOH + H_2\uparrow$$

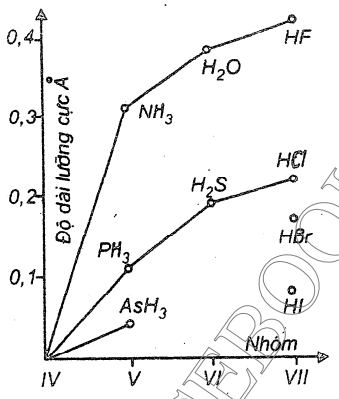
$$CaH_2 + 2H_2O = Ca(OH)_2 + H_2\uparrow$$

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEM.QUYNHON

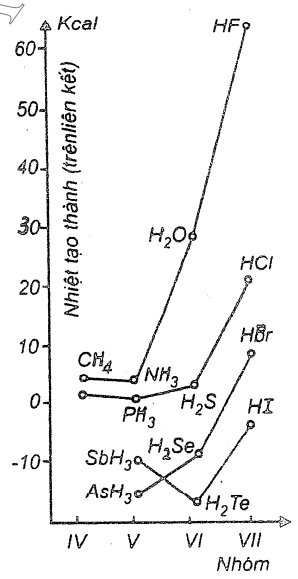
- Vì rằng quá trình $H_2 + 2e = 2H^-$ có $E^0 = -2,25V$ nên ion H^- là chất khử mạnh, một số còn tự bốc cháy trong không khí ẩm, do tính khử mạnh nên các hidrủa ion được dùng trong nhiều quá trình tổng hợp hữu cơ.

(2) - *Hidrua cộng hóa trị* còn gọi là *hidrua tạo khí* hay *hidrua bay hơi* . là những hợp chất tạo ra khi cho nguyên tố các nhóm IVA, VA, VIA, VIIA hóa hợp với hidro. Ở điều kiện thường những hidrua này ở dạng khí, một số ở dạng lỏng.

- Liên kết trong phân tử chủ yếu là liên kết cộng hóa trị, nhưng phụ thuộc vào độ âm điện của nguyên tố mà có phần bản chất ion, độ phân cực phân tử H–X tăng dần theo chu kỳ từ trái sang phải, và giảm dần từ trên xuống dưới theo nhóm (hình 11).
- Nhiệt tạo thành các hidrua cộng hóa trị cũng theo quy luật như trên (hình 12).
- Nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ sôi hidrua cộng hóa trị các nguyên tố chu kỳ 2, 3 4 , 5 thể hiện trên hình 13, 14. Những sự sai lệch về nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ sôi đặc biệt là HF, H_2O, NH_3, là do sự tụ hợp phân tử liên quan đến sự tạo thành liên kết hidro giữa các phân tử.



Hình 11. **Độ phân cực phân tử các hidrua dễ bay hơi**



Hình 12. **Nhiệt tạo thành các hidrua dễ bay hơi**

- Dưới đây là một số phương pháp điển hình điều chế các hidrua cộng hóa trị .

1/ Cho $LiAlH_4$ tác dụng với halogenua phi kim :

$$LiAlH_4 + SiCl_4 = SiH_4 + LiCl + AlCl_3$$

2/ Cho oxiaxit của phi kim tác dụng với bo hidrua trong dung dịch nước :

$$3BH_4^- + 4H_3AsO_3 + 3H^+ = 4AsH_3 + 3H_3BO_3 + 3H_2O$$

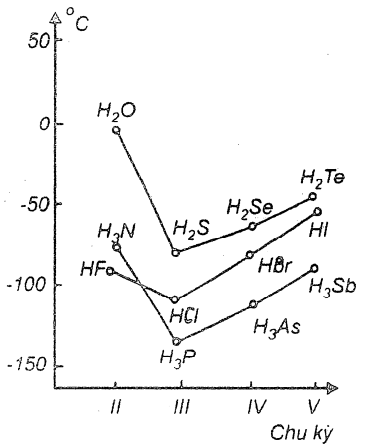
WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEMQUYNHON

3/ Thủy phân Ca_3P_2 trong dung dịch axit :

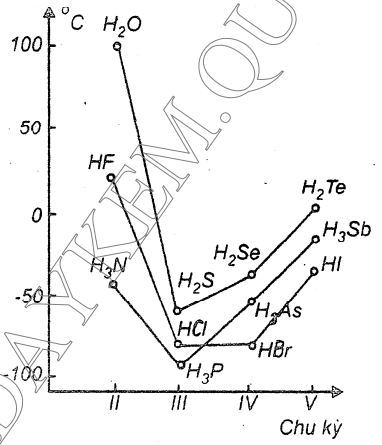
$$Ca_3P_2 + 6H^+ = 3Ca^{2+} + 2PH_3$$

4/ Nhiệt phân hidrua phi kim :

$$B_2H_6 \rightarrow H_2 + B_4H_{10} + B_5H_{10} + ...$$



Hình 13. Nhiệt độ nóng chảy của hidrua các nguyên tố họ p



Hình 14. Nhiệt độ sôi của hidrua các nguyên tố họ p

- Nhiệt độ nóng chảy , nhiệt độ sôi và nhiệt tạo thành của một số hidrua khác dẫn tiếp ra ở bảng 18.

Bảng 18

Nhiệt độ nóng chảy , nhiệt độ sôi , nhiệt tạo thành một số hidrua bay hơi

Chất	Nhiệt độ nóng chảy (°C)	Nhiệt độ sôi (°C)	ΔH^0 kcal/mol	Chất	Nhiệt độ nóng chảy (°C)	Nhiệt độ sôi (°C)	ΔH^0 kcal/mol
B_2H_6	-165	- 90	7,5	GeH_4	-165,9	-88,51	21,6
B_4H_{10}	-120	16,1	13,8	Ge_3H_8	-101.8	110,5	53,6
B_5H_9	-46,1	58,4	15,0	SnH_4	-150,0	-51,8	38,9
B_5H_{11}	-123,3	63	22,2	PbH_4	-	-13	60
B_6H_{10}	-62,2	108	19,4	PH_3	-133.8	-87,74	1,3
$B_{10}H_{14}$	-100	-	4,4	P_2H_4	-99	63,5	5,0
SiH_4	-185	-111,2	7,3	AsH_3	-116,9	-62,5	15,9
Si_2H_6	-129.3	-14,2	17,1	SbH_3	-88	-18,4	34,7
Si_3H_8	-114.8	53,0	25,9	BiH_3	-	17	66

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEM.QUYNHON

(3) Tổng quát về hai loại hidrua ion và hidrua cộng hidrua trị :

- Những chất trong nhóm IIA, IIIA là những hidrua rắn, chiếm vị trí trung gian giữa hidrua ion và hidrua cộng hóa trị. Khác với hidrua ion, những hidrua này chủ yếu ở dạng polime; mặt khác, khác với hidrua cộng hóa trị, những hidrua này là hỗn hợp gồm monome và dime.

Bảng 19

Hợp chất hidrua của các nguyên tố nhóm A trong bảng tuần hoàn

Nhóm I	Nhóm II	Nhóm III	Nhóm IV	Nhóm V	Nhóm VI	Nhóm VII
LiH	$(BeH_2)_2$	$(BH_3)_2$	CH_4	NH_3	OH_2	HF
NaH	$(MgH_2)_2$	$(AlH_3)_x$	SiH_4	PH_3	SH_2	HCl
KH	CaH_2	$(GaH_3)_2$	GeH_4	AsH_3	SeH_2	HBr
RbH	SrH_2	$(InH_3)_x$	SnH_4	SbH_4	TeH_2	HI
CsH	BaH_2	$(TlH_3)_x$	PbH_4	BiH_4	PoH_2	AtH

← tính bazơ tăng

Tính bazơ tăng →

Ghi chú .- Hidrua tạo muối ghi trong ô vuông [....]; hidrua khí ghi trong vòng tròn .

- Hidrua ion được xem là loại hợp chất bazơ, hidrua cộng hóa trị là hợp chất axit được minh họa bằng phản ứng thủy phân :

$$KH + H_2O = KOH + H_2\uparrow$$
(bazơ)

$$SiH_4 + 4HOH = H_4SiO_3 + 4H_2\uparrow$$
(axit)

Sự thủy phân các hidrua xảy ra hoàn toàn và không thuận nghịch , lúc đó hidrua bazơ tạo ra kiềm , hidrua axit tạo ra axit.

- Hai dạng hidrua trên có khả năng phản ứng với nhau trong môi trường trung tính (ví dụ trong ete) tạo ra hidrua phức:

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEM.QUYNHON

$$LiH + BH_3 = Li[BH_4]$$
(bazơ) (axit) (liti tetrahidroborat)

$$H^- + BH_3 = BH_4^-$$

trong đó ion H^- là chất cho cặp electron, BH_3 kết hợp với ion H^- là chất nhận.

○ Nhôm hidrua được xem là hidrua lưỡng tính, tác dụng với hidrua bazơ và hidrua axit tạo ra hidrua phức dạng muối:

$$AlH_3 + 3BH_3 = Al[BH_4]_3$$
(bazơ) (axit) (nhôm tetrahidro borat)

$$AlH_3 + KH = K[AlH_4]$$
(axit) (bazơ) (kali tetrahidro aluminat)

Cũng như các hidrua đơn giản khác, các hidrua phức như trên đều là chất khử mạnh có nhiều ứng dụng trong tổng hợp hữu cơ, trong việc điều chế hidro, trong đó quan trọng là hidrua kép $KH.AlH_3$.

Phụ chú 21. ○ Như đã nêu ở phụ chú 18, beri không phản ứng trực tiếp với hidro, lần đầu (1951) được điều chế bằng phương pháp gián tiếp theo phản ứng trao đổi $BeCl_2$ với LiH trong ete :

$$BeCl_2 + 2LiH = BeH_2 + 2LiCl$$

hoặc từ dimetyl beri với liti tetra hidro aluminat :

$$2Be(CH_3)_2 + LiAlH_4 = 2BeH_2 + LiAl(CH_3)_4$$

○ Là chất rắn màu trắng, không bay hơi, không tan trong ete, bị nhiệt phân hủy ở 125^{0}C, bị nước và metanol phân hủy tách ra hidro :

$$BeH_2 + 2H_2O = Be(OH)_2 + 2H_2\uparrow$$

$$BeH_2 + 2CH_3OH = Be(OCH_3)_2 + 2H_2\uparrow$$
(beri metylat)

Phụ chú 22. ○ Magie hidrua có thể điều chế bằng phương pháp tổng hợp (1951) khi đun nóng Mg với H_2 dưới áp suất cao có MgI_2 làm xúc tác :

$$Mg + H_2 \xrightarrow{\text{xúc tác}} MgH_2$$

hoặc bằng các phương pháp sau :

– Nhiệt phân magie dietyl ở 175^{0}C trong chân không :

$$Mg(C_2H_5)_2 \xrightarrow{175^0C;\ \text{chân không}} MgH_2 + 2C_2H_4$$

– Phản ứng magiêdiankyl với $LiAlH_4$:

$$MgR_2 + LiAlH_4 = MgH_2 + LiAlR_4$$

(R là gốc ankyl) .

○ Là chất rắn màu trắng, không bay hơi, bị phân hủy ở 280^{0}C trong chân không, bị nước phân hủy như $BeCl_2$.

Phụ chú 23. ○ $(AlH_3)_x$ là hidrua không tạo muối, chất rắn màu trắng dạng polime, bị nhiệt phân hủy ở 110-160^{0}C phụ thuộc vào hệ số trùng hợp.

○ Thường ở dạng hidrua kép như $LiH.AlH_3$, AlH_3. $2B(CH_3)_3$ ... bị nhiệt phân hủy tạo ra sản phẩm kết hợp ban đầu.

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEM.QUYNHON

(4) ***Hidrua kiểu kim loại*** là những hợp chất tạo ra giữa hidro với các kim loại nhóm B . Thường gặp là những hidrua không có thành phần tỉ lượng xác định, trong nhiều trường hợp tạo ra dung dịch rắn hoặc hấp thụ khi hidro tiếp xúc với kim loại nóng chảy.

Khả năng phản ứng của các hidrua này đều kém, có khả năng dẫn điện hoặc bán dẫn, bề ngoài giống kim loại nên mới gọi là hidrua kim loại .

****

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEM.QUYNHON

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEM.QUYNHON

3. Oxi: oxi, ozon, các hợp chất H_2O, H_2O_2 và các oxit

Nội dung chủ yếu gồm :

1. Oxi : Đặc điểm cấu tạo nguyên tử và phân tử oxi. Thành phần đồng vị. Trạng thái thiên nhiên. Không khí. Phương pháp điều chế .Tính chất lý học. Giản đồ trạng thái của oxi. Tính chất hóa học.
2. Ozon : Đặc điểm cấu tạo phân tử O_3. Phương pháp điều chế. Trạng thái thiên nhiên. Tính chất lý hóa học của O_3.
3. Oxit: Các oxit và peoxit. Các loại oxit. Phương pháp điều chế và tính chất các oxit.
4. Nước : Đặc điểm cấu tạo phân tử nước. Tính chất lý học của nước Trạng thái tập hợp của nước. Nước đá. Giản đồ trạng thái của nước Tính chất hóa học của nước.
5. Hidro peoxit : Đặc điểm cấu tạo phân tử. Tính chất lý hóa học của H_2O_2. Phương pháp điều chế.

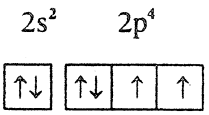
WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEM.QUYNHON

3.1. Oxi

(1) Đặc điểm cấu tạo nguyên tử oxi . Thành phần đồng vị

◦ Oxi là nguyên tố thuộc chu kỳ 2, nhóm VIA, ô 8 của bảng tuần hoàn, có cấu hình electron $1s^2.2s^22p^4$.

$2s^2$ $2p^4$



↑↓	↑↓	↑	↑

như vậy trong nguyên tử oxi có 2 electron chưa ghép đôi gây ra trạng thái hóa trị 2 của oxi.

Phụ chú 24. Oxi được phát hiện đầu tiên (1771) do nhà hóa học người Thụy Điển là Silơ (Karl Wilhem Scheele) khi nung diêm tiêu. Năm 1774 Prisli (Joseph Priestley) người Anh điều chế được oxi khi nung HgO, về sau Lavoidiê (Antoine Lavoisier – người Pháp) đã sai lầm cho rằng oxi là chất tạo ra axit nên đặt tên là oxigen từ chữ Hy lạp ***oxos*** là axit và ***genao*** là sinh ra. Tên theo tiếng Latinh là ***oxygenium*** .

◦ Oxi có 6 đồng vị là :

$^{14}_{8}O$ $^{15}_{8}O$ $^{16}_{8}O$ $^{17}_{8}O$ $^{18}_{8}O$ $^{19}_{8}O$

trong đó có 3 đồng vị thiên nhiên là $^{16}_{8}O$ chiếm 99,759%, $^{17}_{8}O$ chiếm 0,037%, $^{18}_{8}O$ chiếm 0,204% tổng số nguyên tử.

Nguyên tử khối $^{16}_{8}O$ là 15,99936 đvC; $^{17}_{8}O$ là 17,00385 đvC. $^{18}_{8}O$ là 18,00415 đvC.

Phụ chú 25 . Các đồng vị phóng xạ $^{14}_{8}O$ có chu kỳ bán hủy 72,1 giây ; $^{15}_{8}O$ có chu kỳ bán hủy 126 giây ; $^{19}_{8}O$ là 29,4 giây.

(2) Đặc điểm cấu tạo phân tử O_2

◦ Ở điều kiện thường phân tử oxi gồm 2 nguyên tử, khoảng cách ngắn nhất giữa 2 nguyên tử trong phân tử là 1,21Å ngắn hơn độ dài trong liên kết đơn O–O (1,48Å); năng lượng liên kết 494 kJ/ mol, lớn hơn năng lượng liên kết đơn O–O (210 kJ/ mol) . Như vậy theo thuyết liên kết cộng hóa trị trong phân tử oxi có một liên kết đôi , điều đó phù hợp với quy tắc bát tử, mỗi nguyên tử đã góp chung 2 electron để lớp vỏ ngoài cùng của mỗi nguyên tử đều có 8 electron nên có độ bền cao.

$$:\ddot{O}::\ddot{O}: \quad \text{hoặc} \quad O=O$$

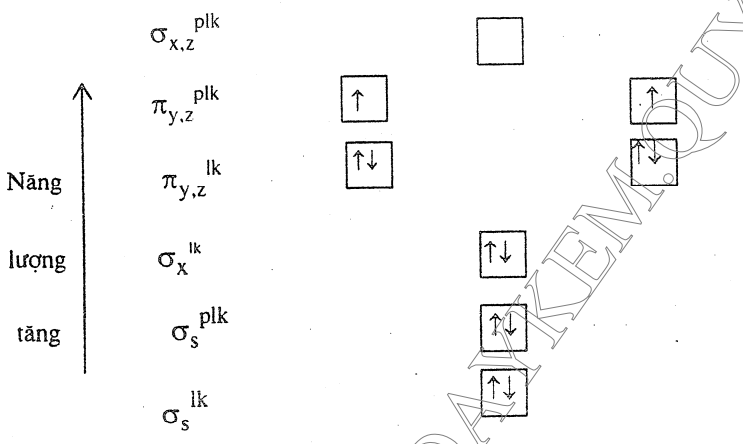
◦ Tuy nhiên kết quả nghiên cứu từ tính lại cho thấy oxi phân tử có tính thuận từ , chứng tỏ trong phân tử có electron chưa ghép đôi. Điều đó đã được giải thích trên cơ sở thuyết obitan phân tử (MO).

Phụ chú 26. ***Chất thuận từ*** là những chất khi đặt chúng trong từ trường ngoài thì từ độ cùng chiều với từ trường ngoài. Những chất ít ra có một electron chưa ghép đôi đều có tính thuận từ, ngược lại là ***chất nghịch từ*** .

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEM.QUYNHON

Theo thuyết obitan phân tử , sự tổ hợp các obitan của 2 nguyên tử oxi theo sơ đồ sau :

$$O\ (2s^2.2p^4) + O\ (2s^2.2p^4) \rightarrow O_2\ [\ (\sigma_s^{lk})^2.\ (\sigma_s^{plk})^2.(\sigma_x^{lk})^2.(\pi_{y,z}^{lk})^4.(\pi_y^{plk})^1.(\pi_z^{plk})^1\ ]$$



Hình 15. **Sự phân bố electron trong các obitan phân tử O_2**

Từ hình 15 cho thấy có một cặp electron ở obitan σ_x và hai cặp ở obitan $\pi_{y,z}$ hình thành liên kết ≡ , ngoài ra còn có hai electron chưa ghép đôi ở obitan π_y và π_z. Từ đó suy ra phân tử oxi có cấu tạo với 12 electron; cấu tạo đó đã giải thích tính thuận từ của phân tử oxi.

$$:\ddot{O}=\ddot{O}: \quad \text{hoặc} \quad :\dot{O}\equiv\dot{O}:$$

(3) Trạng thái thiên nhiên. Không khí

- Là nguyên tố phổ biến nhất trong thiên nhiên, trong khí quyển Trái Đất oxi có thành phần theo khối lượng là 23,15%, trong vỏ Trái Đất là 49,13%, trong chất sống là 70%, hàm lượng oxi trong nước biển 857 gam trong 1 lit nước ở dạng H_2O, dạng O_2 tự do dạng SO_4^{2-}, oxi trong chất hữu cơ...

- Khí quyển Trái Đất có thành phần khá phức tạp như đã nêu ở bảng 2 và 3. Hỗn hợp khí trong khí quyển thường được chia làm ba nhóm :

Thứ nhất là nhóm có thành phần không đổi gồm O_2 chiếm 20,91%, N_2 chiếm 78,09%, các khí hiếm chiếm khoảng 1% trong đó Ar chiếm nhiều hơn (0,93%).

Thứ hai là nhóm có thành phần thay đổi gồm CO_2 và hơi nước.

Thứ ba là nhóm có thành phần bất thường, phụ thuộc vào mức ô nhiễm của môi trường ở các vị trí khác nhau trên bề mặt Trái Đất, chẳng hạn những vùng có nhiều nhà máy luyện kim thường xuyên có khí SO_2, không khí ở khu vực nhà máy hóa chất có chứa các khí như NO_2 , CO... ; những vùng thường xuyên xảy ra quá trình phân hủy chất hữu cơ có chứ NH_3 , N_2O ...

LUYENTHI247.COM DẠY KÈM QUY NHƠN

Phụ chú 27 . Trong khí quyển có chứa một lượng lớn hạt bụi, càng lên cao không khí càng sạch bụi, số hạt bụi được xác định gần đúng như sau :

Chiều cao (km) :	0,1	1	2	3	4	5	6
Số hạt bụi trong 1 cm^3 không khí :	45000	6000	700	200	100	50	20

Phụ chú 28 . Trong thiên nhiên xảy ra quá trình tuần hoàn của oxi gồm quá trình tiêu thụ oxi và quá trình tái sinh oxi.

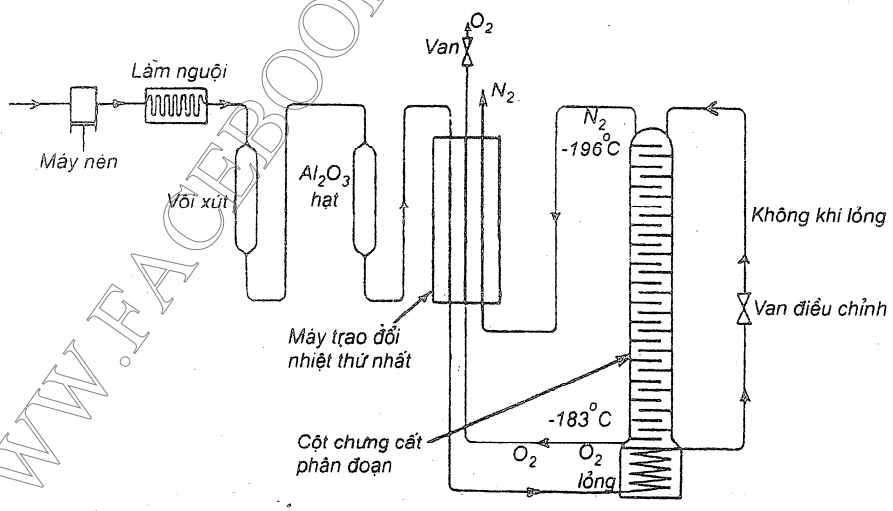
Một lượng lớn oxi bị tiêu thụ do quá trình oxi hóa (đốt cháy các chất , hấp thụ oxi bởi khoáng trầm tích , quá trình hô hấp của cơ thể sống ...). Mặt khác, quá trình tái sinh oxi do cây xanh hấp thụ CO_2 và hơi nước dưới tác dụng của chất diệp lục và ánh sáng đã chuyển hóa CO_2 và H_2O :

$$nCO_2 + nH_2O = nO_2 + (CH_2O)_n$$

ở tầng thượng khí quyển , dưới tác dụng của bức xạ nhiều năng lượng đã phân hủy nước và ozon tạo ra oxi, lượng oxi chuyển vào khí quyển bù lại cho phần đã tham gia vào các quá trình oxi hóa , nhờ vậy lượng oxi trong khí quyển không đổi.

◦ Khi hóa lỏng một chất khí có thể dùng áp suất lớn, chẳng hạn nhiệt độ tới hạn của khí clo là $+144^0C$, chỉ dùng áp suất vừa đủ clo khí có thể chuyển sang trạng thái lỏng mà không cần làm lạnh , ngược lại nhiệt độ tới hạn của các khí cơ bản trong không khí đều rất thấp (nhiệt độ tới hạn của oxi là -119^0C, của nitơ là -147^0C), vì vậy muốn hóa lỏng không khí , không những phải thực hiện ở áp suất cao mà còn phải làm lạnh không khí trước dưới nhiệt độ đã nêu trên.

Dưới đây tóm tắt quy trình hóa lỏng không khí :



Hình 16. **Sơ đồ tóm tắt quy trình điều chế không khí lỏng**

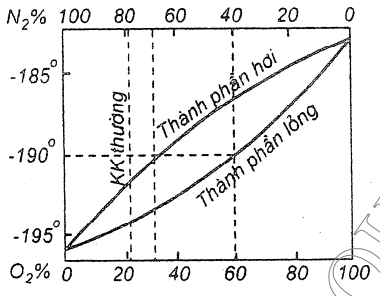
Trong thực tế, hiện nay dùng phương pháp điều chế không khí lỏng với áp suất chỉ khoảng 5–6 atm. Không khí sau khi lọc sạch bụi được dẫn vào máy nén khoảng 60atm,

WWW.FACEBOOK.COM/DIENDANLOVEQUYNHON

sau đó qua bộ phận làm nguội, không khí sạch bụi, các khí bẩn được khử bằng vôi tôi xút và khử hơi nước bằng Al_2O_3 hạt.

Không khí sạch được dẫn qua máy trao đổi nhiệt thứ nhất, tại đây làm lạnh bằng dòng khí nitơ và oxi thoát ra từ cột chưng cất, sau đó được làm lạnh tiếp khi qua bộ phận trao đổi nhiệt thứ hai, không khí thoát ra khỏi bộ phận này có chứa khoảng 40% O_2 và áp suất khoảng 6 atm. Qua van điều chỉnh, van này có tác dụng cho áp suất giảm đột ngột từ 6 atm xuống 1atm, khí ra khỏi van giàu không khí lỏng, được dẫn qua cột chưng cất phân đoạn. Chức năng cột này là tạo ra dòng chất lỏng từ trên chảy xuống và dòng chất khí từ dưới đi lên, cả hai dòng này tiếp xúc mật thiết với nhau , nitơ có nhiệt độ sôi thấp (-196^0C) đi vào luồng hơi , oxi có nhiệt độ sôi cao hơn (-183^0C) đi vào dòng lỏng. Kết quả khí N_2 thoát ra phía trên cột chưng cất còn O_2 lỏng chảy xuống phía dưới. Như vậy, phương pháp trên đã tách được O_2 và N_2 từ không khí.

Phụ chú 29 . Ở cùng nhiệt độ khác nhau thành phần lỏng và hơi của oxi và nitơ đều khác nhau, từ hình 17 cho thấy chẳng hạn ở -190^0C ở thể lỏng có khoảng 60% O_2 và 40% N_2, ở thể hơi có 30% O_2 và 70%N_2, như vậy O_2 có nhiều trong thể lỏng, kết quả là không khí càng bay hơi thì càng giàu oxi.



Hình 17. Nhiệt độ sôi và thành phần không khí lỏng

Phụ chú 30 . Giữa trạng thái lỏng và trạng thái hơi của một chất đều tồn tại lực hút lẫn nhau và lực đẩy lẫn nhau giữa các phân tử, ở trạng thái lỏng lực hút chiếm ưu thế, ở trạng thái khí lực đẩy chiếm ưu thế.

Lực hút lẫn nhau giữa các phân tử không phụ thuộc vào nhiệt độ , nhưng lực đẩy lại chịu ảnh hưởng nhiều của nhiệt độ vì liên quan đến vận tốc và động năng của phân tử khí . Do đó khi lực hút trội hơn lực đẩy thì chất có thể chuyển từ trạng thái khí sang trạng thái lỏng.

Nhiệt độ mà tại đó lực đẩy cân bằng với lực hút, lúc đó không có ranh giới giữa trạng thái lỏng và trạng thái hơi gọi là ***nhiệt độ tới hạn.***

Phụ chú 31. Áp suất cần và đủ để biến đổi một chất từ trạng thái khí sang trạng thái lỏng ở nhiệt độ tới hạn gọi là *áp suất tới hạn* . Nhiệt độ tới hạn và áp suất tới hạn của một số chất dẫn ra dưới đây:

Chất	Nhiệt độ tới hạn ^{0}C	Áp suất tới hạn (atm)
NH_3	134	111,5
CO_2	31,3	73
N_2	-147	33,5
O_2	-119	49,7
H_2O	375	217,7

Không khí tinh khiết đã loại hết bụi và tạp khí hoàn toàn trong suốt và không có mùi. Vì ở nhiệt độ rất thấp nên trong không khí lỏng tính chất của nhiều chất thay đổi đáng kể, ở điều kiện thường lưu huỳnh là chất rắn mầu vàng, trong không khí lỏng chuyển sang mầu trắng, chì trở nên giòn, CO_2 , C_2H_5OH ...sẽ hóa rắn, nhiều phản ứng xảy ra mãnh

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEMQUYNHON

liệt hơn, tàn lửa sẽ bùng cháy, bông tẩm không khí lỏng sẽ cháy và gây hiện tượng nổ, vì vậy không khí lỏng có nhiều ứng dụng trong công nghiệp khai khoáng để gây nổ phá đá ...

(4) Điều chế oxi

Trong công nghiệp oxi được điều chế bằng phương pháp chưng phân đoạn không khí lỏng như đã nêu trên.

Trong phòng thí nghiệm với nguyên tắc chung là dùng dòng điện, dùng chất khử mạnh hoặc dùng nhiệt để oxi hóa ion O^{2-} thành O_2 :

$$2O^{2-} - 4e = O_2$$

Phương pháp điện phân H_2O

Khi điện phân dung dịch kiềm, dụng dịch axit như H_2SO_4 loãng, dung dịch muối Na_2SO_4 , K_2SO_4 ... xảy ra quá trình oxi hóa H_2O trên bề mặt anot :

$$2H_2O - 4e = 4H^+ + O_2\uparrow$$

Nếu điện phân dung dịch $Ba(OH)_2$ sẽ thu được khí oxi tinh khiết do đã loại bỏ được CO_2.

Phương pháp dùng chất oxi hóa mạnh để oxi hóa ion O^{2-}

Cho H_2SO_4 đặc nóng tác dụng với oxit hoặc muối ứng với bậc oxi hóa cao của kim loại :

$$2MnO_2 + 2H_2SO_4 \text{ (đặc nóng)} = 2MnSO_4 + O_2\uparrow + 2H_2O$$

$$4CrO_3 + 6H_2SO_4 \text{ (đặc nóng)} = 2Cr_2(SO_4)_3 + 3O_2\uparrow + 6H_2O$$

$$2K_2Cr_2O_7 + 10H_2SO_4 \text{ (đặc nóng)} = 2Cr_2(SO_4)_3 + 4KHSO_4 + 3O_2\uparrow + 8H_2O$$

Phụ chú 32 . Khi cho H_2SO_4 90% tác dụng với $KMnO_4$ nghiền nhỏ tạo ra Mn_2O_7 là chất lỏng màu đen. Chất này chỉ bền dưới 0^0C và ở nhiệt độ thường phân hủy thành MnO_2 và O_2 đồng thời có chứa lượng lớn khí O_3 nên gây hiện tượng nổ mạnh, do đó không dùng phản ứng $KMnO_4$ tác dụng với H_2SO_4 đặc để điều chế O_2.

Phương pháp nhiệt phân

- Nhiệt phân các oxit kim loại kém hoạt động ví dụ :

$$2HgO = 2Hg + O_2\uparrow$$

$$2Ag_2O = 4Ag + O_2\uparrow$$

- Nhiệt phân các oxit bậc cao, ví dụ :

$$2Pb_3O_4 = 6PbO + O_2\uparrow$$

$$2PbO_2 = 2PbO + O_2\uparrow$$

$$3MnO_2 = Mn_3O_4 + O_2\uparrow$$

- Nhiệt phân muối chứa nhiều oxi nhưng kém bền :

Các muối nitrat, pemanganat, dicromat, clorat, bromat, iodat, pesunfat... đều bị nhiệt phân hủy tạo ra oxi :

– Khi nung đỏ KNO_3 tạo ra KNO_2 :

$$2KNO_3 = 2KNO_2 + O_2\uparrow$$

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEM.QUYNHON

– Khi nung đến 240^0C, $KMnO_4$ bị phân hủy theo phương trình:

$$2KMnO_4 = K_2MnO_4 + MnO_2 + O_2 \uparrow$$

– Khi nung trắng, $K_2Cr_2O_7$ tạo thành:

$$4K_2Cr_2O_7 = 4K_2CrO_4 + 2Cr_2O_3 + 3O_2 \uparrow$$

– Khi nung $KClO_3$ ở trên nhiệt độ nóng chảy ($T_{nc} = 347^0C$) tạo ra $KClO_4$:

$$4KClO_3 = 3KClO_4 + KCl$$

sau đó $KClO_4$ bị phân hủy tiếp:

$$KClO_4 = KCl + 2O_2 \uparrow$$

nhiệt độ tối ưu của quá trình trên là 395^0C, theo phương trình tổng quát:

$$2KClO_3 = 2KCl + 3O_2 \uparrow$$

Phụ chú 33. • Khi nhiệt phân $KClO_3$ thường dùng chất xúc tác là MnO_2, Fe_2O_3, CoO, NiO, CuO. Khi có mặt của xúc tác, phản ứng bắt đầu xảy ra ở 200^0C và nhanh chóng ở 300^0C đều dưới nhiệt độ nóng chảy của $KClO_3$.

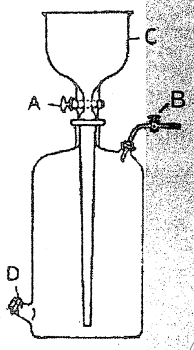
• Muốn điều chế dòng oxi chậm và đều, người ta nung $KClO_3$ với muối ăn tán nhỏ (thay cho MnO_2...) nhưng phải đun nóng mạnh.

• Oxi được điều chế bằng cách nhiệt phân $KClO_3$ thường có chứa dấu vết Cl_2.

◦ Phân hủy hidro peoxit bằng cách đun nóng dung dịch pehydrol:

$$2H_2O_2 = 2H_2O + O_2 \uparrow$$

phản ứng trên chịu ảnh hưởng của một số chất xúc tác như bột Au, Ag, Pt và một số oxit kim loại khác.



Hình 18: Bình chứa khí

Phụ chú 34. • Trong môi trường axit, $KMnO_4$ oxi hóa H_2O_2 theo phương trình:

$$2KMnO_4 + 5H_2O_2 + 4H_2SO_4 = 2KHSO_4 + 2MnSO_4 + 5O_2 \uparrow + 8H_2O$$

• Nước phân hủy Na_2O_2 tạo ra oxi:

$$2Na_2O_2 + 2H_2O = 4NaOH + O_2 \uparrow$$

• Các peoxit kim loại nhóm IIA bị phân hủy khi đun nóng:

$$2BaO_2 = 2BaO + O_2 \uparrow$$

• Ngoài các phản ứng nêu trên, trong phòng thí nghiệm còn dùng các phương pháp sau:

• Đun nóng đến 80^0C một dung dịch gồm clorua vôi đậm với chất xúc tác là $CoCl_2$: $2CaOCl_2 = 2CaCl_2 + O_2 \uparrow$

• Cho HNO_3 loãng tác dụng với hỗn hợp gồm BaO_2 + PbO_2 có khối lượng bằng nhau:

$$2BaO_2 + 4HNO_3 = 2Ba(NO_3)_2 + 2H_2O + O_2 \uparrow$$

$$2PbO_2 + 4HNO_3 = 2Pb(NO_3)_2 + 2H_2O + O_2 \uparrow$$

Phụ chú 36. Để cất trữ oxi người ta thường dùng bình chứa khí (hình 18) Hoạt động của bình như sau:

- Mở khóa A, B, đóng khóa D. Đổ nước vào đầy bình qua phễu C.

- Khóa cả 2 vòi A, B. Mở khóa D, nạp khí vào bình qua khóa D đồng thời cho nước chảy ra ngoài qua khóa D (ở D có thể lắp vòi kép, một phần nối với bình điều chế khí, một phần cho nước chảy ra ngoài).

- Sau khi khí đầy bình, cho nước vào phễu C. Khi thu khí, mở khóa A cho nước chảy xuống, mở khóa B, khí sẽ thoát ra ngoài qua B.

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEMQUYNHON

(5) *Tính chất lý học của oxi*

- Một số hằng số lý học của O_2 dẫn ra ở bảng 20.

Bảng 20

Một số hằng số lý học quan trọng của oxi

Bán kính nguyên tử		0,66 (Å)
Bán kính ion O^{2-}		1,40 (Å)
Độ âm điện		3,50
Nhiệt độ sôi		-183^0C
Nhiệt độ nóng chảy		-219^0C
Nhiệt độ tới hạn		-119^0C
Áp suất tới hạn		49,7 atm
Khối lượng riêng		1,469 g/cm^3
Độ tan trong nước		48,9 cm^3/lit (0^0C , 1 atm .)
Ái lực electron	$O + e = O^-$	1,47 eV = 141,83 kJ/mol
	$O^- + e = O^{2-}$	8,3 eV = 800,48 kJ/mol
	$O_2 + 2e = O_2^{2-}$	0,8 eV
Năng lượng ion hóa	$O - e = O^+$	13,614 eV
	$O_2 - e = O_2^+$	12,2 eV

- Do phân tử ít bị cực hóa nên nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ sôi đều rất thấp.
- Ở điều kiện thường oxi là chất khí khong màu, không mùi, không vị, nặng hơn không khí, nhưng ở trạng thái lỏng có màu xanh da trời và nặng hơn nước.
- Ở trạng thái lỏng, một phần các phân tử dioxi O_2 kết hợp với nhau thành phân tử tetraoxi O_4 có nhiệt tạo thành rất bé (0,54 kJ/mol). Phân tử O_4 cũng tồn tại trong khí quyển ở dạng vết.
- Ở trạng thái rắn, phân tử O_2 tồn tại ở các dạng tinh thể :

  α -O_2 kết tinh theo hệ tinh thể tà phương (hệ rombic)

  β -O_2 kết tinh theo hệ tinh thể mặt thoi (hệ romboet)

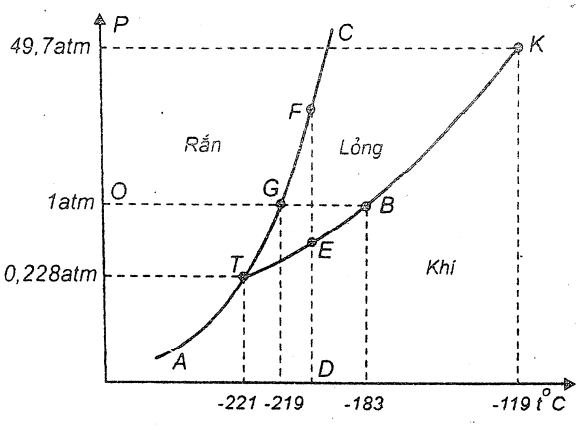
  γ -O_2 kết tinh theo hệ tinh thể lập phương .
- Oxi ít tan trong nước, tan nhiều hơn trong một số dung môi hữu cơ, đặc biệt tan nhiều trong một số kim loại nóng chảy, ví dụ ở áp suất thường một thể tích Ag nóng chảy hòa tan được 22,4 thể tích khí oxi ở 973^0C.

(6) *Giản đồ trạng thái của oxi*

Trên giản đồ trạng thái của O_2 (hình 19) trục hoành ghi nhiệt độ, trục tung ghi áp suất.

- Đường AT là đường giới hạn giữa hai trạng thái rắn và khí, các điểm trên đường AT đều tồn tại cân bằng : O_2 rắn $\rightleftarrows$ O_2 khí.

WWW.TAIEBOOK.COM/DAYKEM.QUYNHON



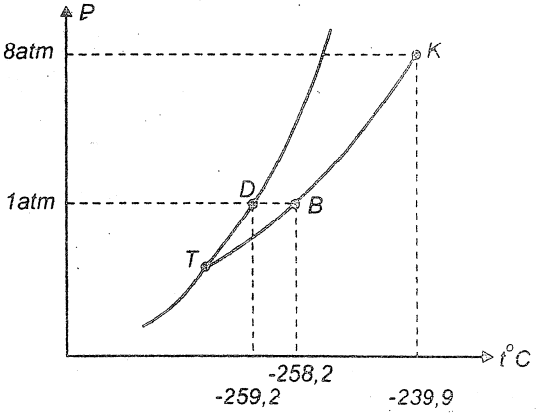
Hình 19 . Giản đồ trạng thái của O_2 (hình vẽ không theo đúng tỉ lệ xích)

- Đường TC mô tả sự biến đổi nhiệt độ nóng chảy của O_2 phụ thuộc vào áp suất, các điểm trên đường này đều tồn tại cân bằng : O_2 rắn $\rightleftharpoons$ O_2 lỏng.
- . Đường TBK mô tả sự phụ thuộc áp suất hơi của O_2 lỏng vào nhiệt độ; điểm B ứng với áp suất 1 atm và nhiệt độ -183^0C.
- Khi tăng nhiệt độ cao hơn nhiệt độ sôi, áp suất hơi của O_2 lỏng nhanh chóng tăng lên đến điểm tới hạn K là -119^0C và áp suất 49,7 atm.

Các điểm trên đường TBK tồn tại cả hai dạng lỏng và hơi của O_2 nghĩa là tồn tại cân bằng : O_2 lỏng $\rightleftharpoons$ O_2 khí.

- Điểm T gọi là điểm ba, tại đó tồn tại cả ba trạng thái tập hợp của O_2 ứng với nhiệt độ -221^0C và áp suất 0,228 atm.
- Nếu từ điểm bất kỳ trên trục hoành , giả sử điểm D, kéo một đường thẳng song song với trục tung (đẳng nhiệt), điểm D ứng với trạng thái khí, tại điểm E khí O_2 bắt đầu hóa lỏng , và cuối cùng ở điểm F khí O_2 bắt đầu chuyển sang trạng thái rắn.
- Nếu lại từ điểm O ứng với áp suất 1 atm kéo đường thẳng song song với trục hoành (đẳng áp), khi nhiệt độ tăng đến điểm G ứng với nhiệt độ nóng chảy của O_2 và sau đó đạt đến điểm sôi của O_2 ở điểm B.

Phụ chú 36. Giản đồ trạng thái của H_2 cũng có dạng tương tự như giản đồ trạng thái của O_2 nhưng ở nhiệt độ thấp hơn (hình 20).
K là điểm tới hạn ứng với nhiệt độ tới hạn $-239,9^0$C ; áp suất tới hạn 12,8 atm; nhiệt độ nóng chảy $-259,2^0$C (điểm D); nhiệt độ sôi $-252,8^0$C. (điểm B).



Hình 20 . Giản đồ trạng thái của H_2 (hình vẽ không theo đúng tỉ lệ xích)

7. *Tính chất hóa học của oxi*

- Oxi là nguyên tố phi kim điển hình, có khả năng tạo ra lớp vỏ electron của neon bằng các cách sau đây :

WWW.FACEBOOK.COM/DAYHOAHOC

a/ Nhận electron tạo thành ion O^{2-}

b/ Góp chung electron với nguyên tử nguyên tố khác, tạo ra liên kết cộng hóa trị đơn –O– hoặc liên kết đôi =O.

c/ Tạo thành một liên kết đơn đồng thời nhận thêm electron như trong ion OH^- hoặc $OC_2H_5^-$.

d/ Tạo ra ba liên kết cộng hóa trị như trong ion H_3O^+.

◦ Là chất có tính oxi hóa mạnh, tác dụng được với nhiều đơn chất và hợp chất, tác dụng trực tiếp ở ngay nhiệt độ thường và nhất là khi nung nóng, với nhiều nguyên tố trừ các halogen, khí hiếm và một số kim loại quý, sản phẩm tạo thành là các oxit, peoxit, supeoxit. Trừ flo, trong tất cả các hợp chất, oxi đều thể hiện bậc oxi hóa –2.

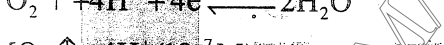
◦ Đốt cháy nhiều chất hữu cơ, ngoại lệ là những dẫn xuất có hàm lượng halogen cao như clorofooc $CHCl_3$, cacbon tetraclorua CCl_4, dẫn xuất policloetan...

◦ Nhiều chất cháy trong oxi xẩy ra khá chậm ở nhiệt độ thường, ví dụ quá trình gỉ của kim loại, quá trình thối rữa các chất hữu cơ...

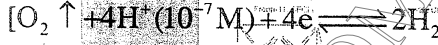
◦ Trong các môi trường khác nhau, tính oxi hóa của oxi thể hiện ở các mức độ khác nhau:

Trong môi trường axit:

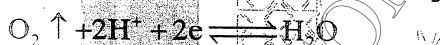
$O_2\uparrow + 4H^+ + 4e \rightleftharpoons 2H_2O$ $\quad E^0 = +1,23V$



$[O_2\uparrow + 4H^+(10^{-7}M) + 4e \rightleftharpoons 2H_2O]$ $\quad E^0 = +0,815V$



$O_2\uparrow + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2O$ $\quad E^0 = +0,682V$



$O_3\uparrow + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2O + O_2\uparrow$ $\quad E^0 = +2,07V$

Trong môi trường kiềm:

$O_2\uparrow + 2H_2O + 4e \rightleftharpoons 4OH^-$ $\quad E^0 = +0,401V$

$O_2\uparrow + H_2O + 2e \rightleftharpoons HO_2^- + OH^-$ $\quad E^0 = +0,076V$

Phản ứng với hidro

Tạo ra hai oxit là H_2O và H_2O_2.

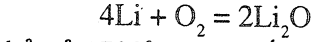
$$2H_2 + O_2 = 2H_2O$$

phản ứng xẩy ra ở 300°C, khi tăng nhiệt độ vận tốc phản ứng tăng, đến 500°C phản ứng gần như tức thời gây ra hiện tượng nổ.

H_2O_2 tạo ra khi cho H_2 tác dụng trực tiếp với oxi nguyên tử.

Phản ứng với kim loại kiềm (nhóm IA)

– Khi đốt Li trong khí O_2 dư tạo ra Li_2O:



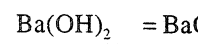
$$4Li + O_2 = 2Li_2O$$

là chất rắn màu trắng, nóng chảy ở 1700°C. Khi đốt trong dòng khí O_2 còn tạo thêm một ít peoxit Li_2O_2.

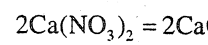
Phụ chú 37. Peoxit Li_2O_2 cũng được điều chế bằng cách cho H_2O_2 tác dụng với dung dịch bão hòa LiOH trong rượu ở 95°C. Li_2O_2 kém bền, bị nhiệt phân hủy ở 160°C. Supeoxit LiO_2 là hợp chất không bền.

WWW.FACEBOOK.COM/DAYHOUYNHON

– Với các kim loại Na, K, Rb, Cs tạo ra monoxit M_2O, peoxit M_2O_2, supeoxit MO_2. Khi nung nóng các kim loại kiềm M trong khí O_2 tạo ra M_2O_2 và MO_2:

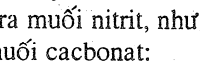


$$2M + O_2 = M_2O_2$$



$$M + O_2 = MO_2$$

Các oxit M_2O tạo ra khi nung peoxit với kim loại tương ứng:



$$M_2O_2 + 2M = 2M_2O$$

Các oxit M_2O là những chất rắn màu vàng, cường độ màu tăng dần khi chuyển từ Na đến Cs.

Phụ chú 38. • Các oxit M_2O cũng được tạo ra khi nung hidroxit MOH với kim loại tương ứng:

$$2MOH + 2M = 2M_2O + H_2\uparrow$$

• Oxit Na_2O cũng tạo ra cùng với Na_2O_2 khi đốt Na trong luồng không khí có hạn chế. Ngoài ra khi nung muối nitrat hoặc nitrit với Na cũng tạo ra Na_2O:

$$2NaNO_3 + 10Na = 6Na_2O + N_2\uparrow$$

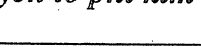
$$2NaNO_2 + 6Na = 4Na_2O + N_2\uparrow$$

• Các peoxit tác dụng với H_2O hoặc với axit tạo ra H_2O_2, còn supeoxit (KO_2, RbO_2, CsO_2) tạo ra H_2O_2 và O_2.

$$M_2O_2 + 2H_2O = 2MOH + H_2O_2$$

$$M_2O_2 + 2HCl = 2MCl + H_2O_2$$

$$2MO_2 + 2H_2O = 2MOH + H_2O_2 + O_2\uparrow$$



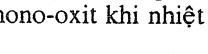
$$2MO_2 + 2HCl = 2MCl + H_2O_2 + O_2\uparrow$$

Phản ứng với kim loại kiềm thổ (nhóm IIA)

– Với Be tạo ra oxit BeO khi nung kim loại trong oxi:

$$2Be + O_2 = 2BeO$$

Phụ chú 39. • BeO cũng được tạo ra khi nung hidroxit, các muối nitrat, sunfat, cacbonat của kim loại đó:

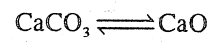


$$2Be(OH)_2 = 2BeO + 2H_2O$$

$$2Be(NO_3)_2 = 2BeO + 4NO_2\uparrow + O_2\uparrow$$

• BeO là chất lưỡng tính, dạng bột màu trắng, nóng chảy ở 2297°C, không tan trong nước sau khi nung không tan trong oxit vô cơ trừ HF.

– Với Mg, Ca tạo ra mono-oxit:



$$2Mg + O_2 = 2MgO$$

$$2Ca + O_2 = 2CaO$$

Các phản ứng trên đã xẩy ra ngay ở nhiệt độ thường.

– Với stronti tạo ra hỗn hợp gốm SrO + SrO_2. – Với bari tạo ra supeoxit BaO_2.

Phụ chú 40. • Cũng thu được mono-oxit khi nhiệt phân hidroxit, hoặc muối nitrat, cacbonat các kim loại tương ứng:

$$Ba(OH)_2 = BaO + H_2O$$

$$2Ca(NO_3)_2 = 2CaO + 4NO_2\uparrow + O_2\uparrow$$

Quá trình nhiệt phân xẩy ra khó hơn khi chuyển từ Ca đến Ba. Khi nhiệt phân muối nitrat, ban đầu cũng tạo ra muối nitrit, như khi nhiệt phân muối nitrat kim loại kiềm.

• Khi nhiệt phân muối cacbonat:

$$CaCO_3 \rightleftharpoons CaO + CO_2\uparrow$$

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEM.QUYNHON

Phương pháp nhiệt phân hiđroxit

Khi nung nóng, một số bazơ mất nước tạo thành oxit. Ví dụ :

$$2Fe(OH)_3 \xrightarrow{nung} Fe_2O_3 + 3H_2O$$

$$Cu(OH)_2 \xrightarrow{nung} CuO + H_2O$$

tùy theo độ dương điện của kim loại mà nung ở nhiệt độ cao hoặc thấp, chẳng hạn ngay ở nhiệt độ thường có thể thu được Ag_2O, HgO từ AgOH , $Hg(OH)_2$:

$$2AgOH = Ag_2O + H_2O$$
$$Hg(OH)_2 = HgO + H_2O$$

Phương pháp nhiệt phân axit chứa oxi

Khi nung nóng, một số axit mất nước chuyển thành oxit. Ví dụ :

$$4HNO_3 \xrightarrow{nung} 4NO_2\uparrow + O_2\uparrow + 2H_2O$$

$$2H_3BO_3 \xrightarrow{nung} B_2O_3 + 3H_2O$$

$$H_2SiO_3 \xrightarrow{nung} SiO_2 + H_2O$$

Tùy theo mức độ bền của axit mà nung ở những nhiệt độ khác nhau, cũng có thể dùng chất làm khô để tách nước khỏi phân tử axit, chẳng hạn :

$$2HClO_4 + P_2O_5 = 2HPO_3 + Cl_2O_7$$
$$2HNO_3 + P_2O_5 = 2HPO_3 + N_2O_5$$

Phương pháp cho kim loại hoặc phi kim tác dụng với axit có tính oxi hóa mạnh

Kim loại hoặc phi kim là chất khử tác dụng với HNO_3 hoặc H_2SO_4 đặc tạo ra oxit có bậc oxi hóa (của nguyên tố tạo oxit) thấp hơn so với axit ban đầu. Ví dụ :

$$Cu + 2H_2SO_4\,(đặc) = CuSO_4 + SO_2\uparrow + 2H_2O$$
$$C + 4HNO_3\,(đặc) = CO_2\uparrow + 4NO_2\uparrow + 2H_2O$$

Phương pháp nhiệt phân muối

- Đa số muối của axit chứa oxi khi bị nhiệt phân tạo thành oxit kim loại và oxit axit

Ví dụ :

$$CaCO_3 \xrightarrow{nung} CaO + CO_2\uparrow$$

$$2Pb(NO_3)_2 \xrightarrow{nung} 2PbO + 4NO_2\uparrow + O_2\uparrow$$

$$Fe_2(SO_4)_3 \xrightarrow{nung} Fe_2O_3 + 3SO_3\uparrow$$

- Một số muối chứa oxi ứng với bậc oxi hóa thấp của kim loại, khi bị nhiệt phân tạo thành oxit ứng với bậc oxi hóa cao của kim loại đó. Ví dụ :

$$FeSO_4 \xrightarrow{nung} 2Fe_2O_3 + 4SO_2\uparrow + O_2\uparrow$$

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEM.QUYNHON

- Khi nung trong không khí một số muối không chứa oxi tạo thành oxit. Ví dụ :

$$4FeS_2 + 11O_2 \overset{nung}{=} 2Fe_2O_3 + 8SO_2$$

Phương pháp oxi hóa các oxit bậc thấp thành oxit bậc cao

Khi nung nóng trong không khí hoặc trong oxi các oxit của nguyên tố đa hóa trị ứng với bậc oxi hóa thấp sẽ tạo thành oxit ứng với bậc oxi hóa cao của nguyên tố đó.Ví dụ :

$$CO + O_2 \overset{đốt}{=} CO_2$$

$$4Fe_3O_4 + O_2 \overset{nung}{=} 6Fe_2O_3$$

$$6PbO + O_2 \overset{nung}{=} 2Pb_3O_4$$

Phương pháp khử oxit bậc cao thành oxit bậc thấp

Với oxit của nguyên tố đa hóa trị người ta còn dùng H_2 , C, CO (hoặc dùng nhiệt) để khử một số oxit có bậc oxi hóa cao thành oxit có bậc oxi hóa thấp ở nhiệt độ cao. Ví dụ:

$$3Fe_2O_3 + CO \overset{nung}{=} 2Fe_3O_4 + CO_2$$

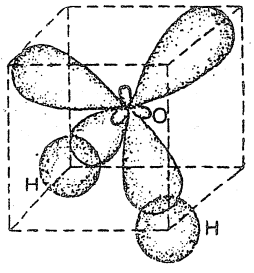
$$4CrO_3 \overset{nung}{=} 2Cr_2O_3 + 3O_2\uparrow$$

3.4. Nước

Trong các hợp chất tạo ra từ hidro và oxi thì H_2O và H_2O_2 là quan trọng hơn cả . Nước đóng vai trò không thể thiếu đối với sự sống của động vật và thực vật, mà còn là môi trường quan trọng trong đó diễn ra các phản ứng hóa học.

(1) Đặc điểm cấu tạo phân tử của nước

- Phân tử nước có cấu tạo dạng góc với góc $\angle(HOH) = 104,5^0$; độ dài liên kết $O \leftrightarrow H = 0,96Å$.



Hình 26. Cấu tạo phân tử của H_2O

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEM.QUYNHON

Do phân tử nước có cấu tạo dạng góc (gần với góc $109^0 28''$, góc ở tâm của hình tứ diện) nên ứng với trạng thái lai hóa sp^3 (lai hóa tứ diện) của nguyên tử oxi. Trong phân tử nước, hai obitan lai hóa sp^3 đã tham gia tạo ra hai liên kết O-H; hai obitan lai hóa sp^3 còn lại gồm hai cặp electron không chia. Trong phân tử H_2O có 8 electron hóa trị, theo thuyết MO các electron đó phân bố theo cấu hình :

$$(\sigma_s^{lk})^2 (\sigma_x^{lk})^2 (\sigma_z)^2 (\sigma_y)^2$$

như vậy trong phân tử có 4 electron tham gia liên kết, và 4 electron không tham gia liên kết.

- Do có cấu tạo không đối xứng nên phân tử nước là phân tử có cực, độ dài lưỡng cực là 0,39Å , có cực tính lớn với momen lưỡng cực $\mu = 1,86D$.

(2) Tính chất lý học của nước

- Nước là chất lỏng trong suốt, lớp mỏng không màu, lớp dày có màu lam nhạt; không mùi, không vị.
- Ở áp suất thường, nước có ***khối lượng riêng*** lớn nhất ở $3,98^0C$, trên và dưới nhiệt độ đó khối lượng riêng của nước đều thay đổi (bảng 21).

Bảng 21

Khối lượng riêng của nước phụ thuộc vào nhiệt độ

Nhiệt độ ^0C	Khối lượng riêng g/ml	Nhiệt độ ^0C	Khối lượng riêng g/ml
–10	0,99815	15	0,999127
–5	0,99930	20	0,998230
0	0,999868	40	0,99224
4^0C	***1,000000***	70	0,97781
10	0,999727	100	0,95839

- *Thể tích của nước* cũng biến đổi theo nhiệt độ, nếu ở 4^0C thể tích của nước là 1000ml thì ở các nhiệt độ khác có thể tích tương ứng như đã dẫn ra ở bảng 22.

Bảng 22

Thể tích của nước phụ thuộc vào nhiệt độ

Nhiệt độ (^0C)	Thể tích (ml)	Nhiệt độ (^0C)	Thể tích (ml)
0	1000,131	30	1004,310
4^0C	***1000,000ml***	40	1007,82
10	1000,260	70	1022,71
20	1000,741	100	1043,40

- *Nhiệt độ nóng chảy* của nước là 0^0C ; còn nhiệt độ sôi của nước phụ thuộc nhiều vào áp suất của khí quyển, áp suất khí quyển giảm nhiệt độ sôi của nước giảm và ngược lại ở áp suất cao nhiệt độ sôi của nước tăng lên như đã dẫn ra ở bảng 23.

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEMQUYNHON

Bảng 23

Nhiệt độ sôi của nước phụ thuộc vào áp suất khí quyển

Áp suất khí quyển (mmHg)	Nhiệt độ sôi của nước (^{0}C)	Áp suất khí quyển (atm)	Nhiệt độ sôi của nước (^{0}C)
730	98,9	2	120
740	99,3	4	143
750	99,6	6	158
760mmHg	***100^{0}C***	8	170
770	100,4	10	179
780	100,7	20	211

Phụ chú 51. ◦ Áp suất khí quyển trong khoảng từ 660-860 mmHg nhiệt độ sôi của nước có thể tính theo phương trình sau đây với độ chính xác ± 0,0004^{0}C :

$$T_s = 100 + 3{,}685.10^{-2}(p-760) - 2{,}016.10^{-5}(p-760)^2 + 1{,}621.10^{-8}(p-760)^3$$

Ví dụ ở 780mmHg :

$$T_s = 100 + 0{,}737 - 0{,}008064 + 0{,}00012968 = 100{,}72^0C$$

◦ Người ta dựa vào nhiệt độ nóng chảy của nước là 0^{0}C và nhiệt độ sôi của nước là 100^{0}C ở áp suất 760mmHg để xây dựng thang nhiệt độ Celsius (thang bách phân, viết tắt là ^{0}C)

◦ Nước có ***nhiệt dung riêng*** lớn nhất so với mọi chất lỏng và chất rắn khác, nghĩa là muốn đun nóng nước cần nhiều nhiệt hơn so với khi đun nóng một lượng bằng nhau chất lỏng hoặc chất rắn khác ở cùng nhiệt độ; ngược lại, khi làm lạnh nước tỏa ra nhiều nhiệt hơn so với chất rắn hoặc chất lỏng khác cùng khối lượng.

Cũng như khối lượng riêng, nhiệt dung riêng của nước cũng thay đổi bất thường khi nhiệt độ thay đổi, ví dụ :

Nhiệt dung riêng của nước ở 0^{0}C bằng 4,271.10^3 J/ kg.độ
- ở 20^{0}C bằng 4,181. 10^3 J/ kg.độ
- ở 90^{0}C bằng 4,204. 10^3 J/ kg.độ

Phụ chú 52. ◦ Jun trên kilogam độ là nhiệt dung riêng của một hệ có khối lượng là 1 kilogam và nhiệt dung là 1 jun trên độ.

◦ Jun trên độ là nhiệt dung của một hệ cần nhiệt lượng là 1jun để tăng nhiệt độ thêm 1 độ.

◦ ***Độ nhớt*** của nước giảm nhanh khi đun nóng, vì vậy dung dịch nóng lọc nhanh hơn dung dịch nguội

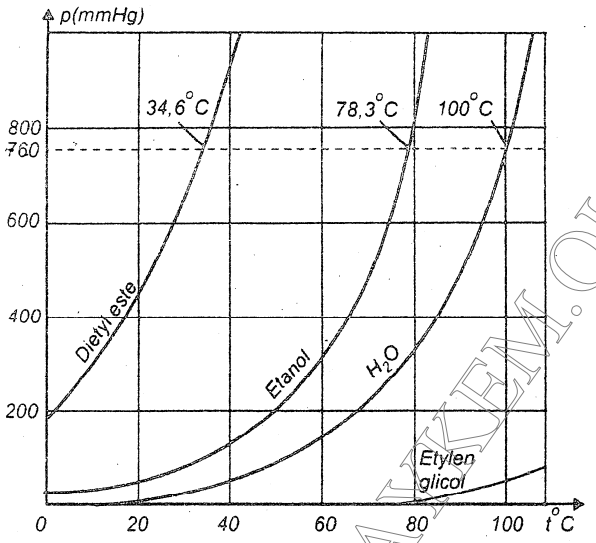
◦ Ở nhiệt độ thấp, hơi nước bay hơi tương đối chậm nhưng khi đun nóng áp suất hơi tăng lên nhanh chóng. Dưới đây dẫn ra ***áp suất riêng*** của hơi nước (trên nước) phụ thuộc vào nhiệt độ (bảng 24 và hình 25).

Bảng 24

Áp suất riêng của hơi nước (trên nước)

Nhiệt độ (^{0}C)	Áp suất (mmHg)	Nhiệt độ (^{0}C)	Áp suất (mmHg)	Nhiệt độ (^{0}C)	Áp suất (mmHg)	Nhiệt độ (^{0}C)	Áp suất (mmHg)
0	4,58	20	17,54	50	92,51	90	525,7
5	6,54	25	23,75	60	149,4	95	633,9
10	9,21	30	31,84	70	233,7	100	760,0
15	11,23	40	55,33	80	355,1	110	1074,9

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEM.QUYNHON



Hình 27. Đường cong áp suất của hơi nước so với áp suất hơi của dietyl ete, etanol, etylen glycol

Phụ chú 53.

- Nếu bất kỳ khoảng kín nào trên mặt nước lỏng có không khí, áp suất riêng của hơi nước trong không khí bão hòa hơi nước sẽ có giá trị như đã dẫn ở bảng 24.
- Khi làm lạnh không khí chưa bão hòa hơi nước, không khí sẽ dần dần bão hòa hơi nước lượng hơi nước dư bắt đầu đọng lại thành sa mù; khi nhiệt độ thấp hơn lượng nước dư tạo thành sương hoặc tuyết; khi lạnh đột ngột hơi nước dư đọng lại thành mưa.
- Trên bề mặt dung dịch các chất khác nhau áp suất hơi nước cũng khác nhau. Ví dụ :

Dung dịch	Áp suất hơi nước(mmHg) ở t°C				
	5°C	10°C	15°C	20°C	25°C
Nước tinh khiết	6,54	9,21	11,23	17,54	23,75
ddKOH 20gam /100 gam H_2O	5,7	8,0	11,1	15,2	20,7
ddKOH 40gam /100 gam H_2O	4,6	6,5	9,0	12,4	16,8
dd bão hòa muối ăn	4,0	6,9	9,7	13,2	17,9

- Trên bề mặt một số chất làm khô , áp suất hơi nước và độ ẩm còn lại của không khí có giá trị như sau :

Chất làm khô	Áp suất hơi nước (mmHg)	Độ ẩm mg/l 25°C	Chất làm khô	Áp suất hơi nước (mmHg)	Độ ẩm mg/lit 25°C
$CuSO_4$	–	1,40	MgO	0,008	–
$ZnCl_2$	–	0,80	KOH	0,002	0,002
$CaCl_2$	0,14- 0,25	0,36	Al_2O_3	–	0,003
$CaBr_2$	–	0,20	H_2SO_4	0,003	–
CaO	–	0,20	$Ba(ClO_4)_2$	0,0014	–
NaOH	0,160	0,16	$Mg(ClO_4)_2$	0,000	–
B_2O_3	–	0,15	P_2O_5	0,000	–

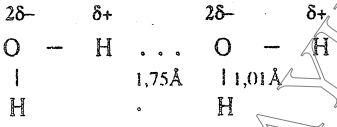
WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEM.QUYNHON

(3) Trạng thái tập hợp của nước. Nước đá

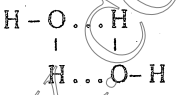
◉ Ở điều kiện thường, nước ở ***trạng thái lỏng***, ở trạng thái này ngoài những phân tử đơn giản, các phân tử nước trùng hợp với nhau thành các phân tử phức tạp hơn $(H_2O)_n$. Những tập hợp đó luôn luôn sinh ra rồi lại phân ly thành những phân tử đơn giản

$$nH_2O \rightleftharpoons (H_2O)_n$$

Nói chung, nguyên nhân sự tụ hợp phân tử của các chất là do độ phân cực cao của các phân tử chất, có thể kết hợp 2 hoặc 3 phân tử do lực hút tương hổ của các cực trái dấu . Trong trường hợp của nước, lực hút tương hổ đó không lớn (độ dài lưỡng cực của H_2O là 39Å) nên chủ yếu do sự hình thành ***liên kết hidro*** giữa các phân tử nước. Trong nước liên kết này sinh ra do lực hút của nguyên tử H trong phân tử nước này với nguyên tử O trong phân tử nước kia đã nối liền hai phân nước với nhau, nhờ vậy mà 2, 3 hay 4 phân tử H_2O tạo thành tổ hợp lớn hơn theo sơ đồ



Liên kết hidro kém bền hơn liên kết cộng hóa trị (năng lượng liên kết hidro vào khoảng 20,92 kJ/mol), độ dài liên kết do liên kết hidro d(H...O) là 1,75Å dài hơn độ dài liên kết cộng hóa trị d(O-H) là 1,01Å nên các phân tử dính liền nhau lại có thể phân ly thành phân tử đơn giản, rồi lại tập trung vào tổ hợp khác. Tổ hợp phân tử bền nhất là tổ hợp kép $(H_2O)_2$ có chứa 2 liên kết hidro :



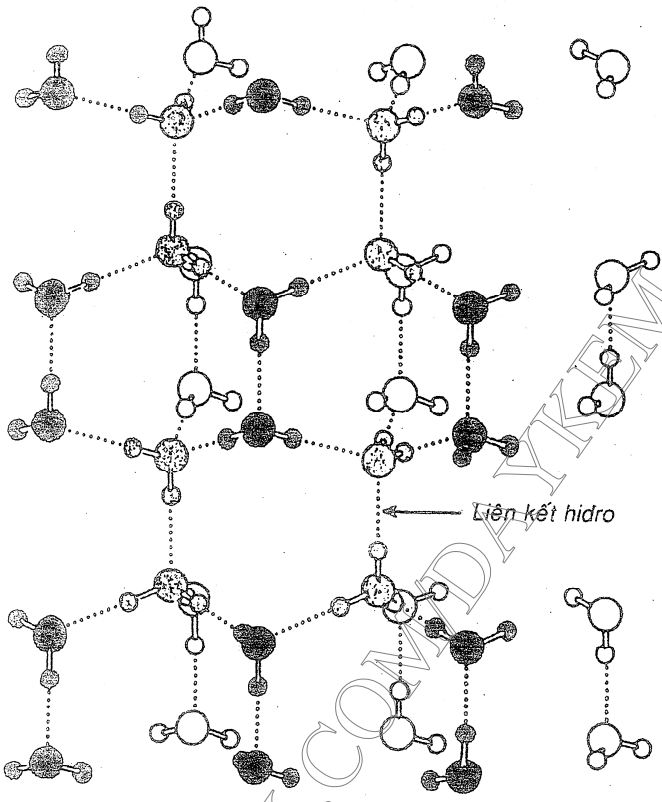
◉ Khi đun nóng độ tụ hợp của nước giảm dần, đến 100°C nước lỏng chuyển sang ***trạng thái hơi***, quá trình hóa hơi của nước có thể xảy ra ở bất kỳ nhiệt độ nào phụ thuộc vào áp suất hơi trên bề mặt nước lỏng tương quan với áp suất khí quyển. Ở trạng thái hơi độ tụ hợp của nước giảm xuống, liên kết hidro thực tế bị cắt dần .

Phụ chú 54.

◉ Trong không khí luôn luôn có một lượng hơi nước phụ thuộc vào nhiệt độ ứng với áp suất riêng của hơi nước, ứng với áp suất đó là lượng hơi nước cực đại, lúc này không khí bão hòa hơi nước. Hàm lượng hơi nước trong không khí thường nhỏ hơn và vào khoảng 30-90% so với lượng hơi nước cực đại có được. Tỷ lệ % của lượng hơi nước có thực trong không khí so với lượng hơi nước ứng với trạng thái bão hòa ở nhiệt độ xác định, được gọi là ***độ ẩm tương đối của không khí*** ở nhiệt độ đã cho.

◉ Muốn biến một chất từ trạng thái lỏng sang trạng thái hơi cần tiêu thụ công để thắng lực hút tương hổ giữa các phân tử. Công đó gọi là ***nhiệt bay hơi*** tính bằng jun (hoặc bằng calo). Nhiệt bay hơi phụ thuộc vào nhiệt độ, giảm khi nhiệt độ tăng. Nhiệt bay hơi của nước ở 0°C là 44,94 kJ/mol; ở 25°C là 44,02 kJ/mol; ở 100°C là 40,67 kJ/mol. Đến nhiệt độ tới hạn của nước là 374,4°C nhiệt bay hơi của nước bằng " không ".

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEM.QUYNHON



Hình 28. Cấu trúc tinh thể nước đá

◦ Làm lạnh đến 0^0C nước hóa rắn.gọi là *nước đá*. Khối lượng riêng của nước đá là 0,92 gam/ cm^3 nhẹ hơn nước lỏng. Người ta đã biết nhiều biến thể thù hình của nước đá, nước đá được tạo thành nằm trong cân bằng với nước lỏng ở 0^0C và 760 mmHg gọi là nước đá I . Cấu trúc tinh thể nước đá I nêu ra ở hình 28.

Tinh thể nước đá là tinh thể phân tử. Trong tinh thể, mỗi phân tử H_2O đều ở tâm hình tứ diện liên kết với 4 phân tử H_2O khác ở 4 đỉnh nhờ liên kết hidro, khoảng cách từ nguyên tử O ở tâm đến 4 nguyên tử O ở đỉnh d (O ↔ O) = 2,76Å ; d(O↔H) = 1,01Å ; d(O...H) = 1,75Å), toàn bộ tinh thể sắp xếp đặc khít theo ba chiều không gian.

Phụ chú 55.

◦ Thực tế cấu trúc không gian của tinh thể nước đá chưa thực sự sắp xếp đặc khít nhất, cấu trúc nội tại còn khá rỗng, do đó khối lượng riêng của nước đá I bé hơn khối lượng riêng của nước lỏng. Khi nước đá nóng chảy một phần liên kết hidro bị cắt đứt, các phân tử nước ở gần nhau hơn nên nước đá nóng chảy nặng hơn nước dá ở 0^0C.

◦ Khi đun nóng, một mặt thể tích của nước tăng do khoảng cách giữa các phân tử nước tăng, mặt khác, liên kết hidro bị đứt thêm, hiện tượng trùng hợp giảm nên thể tích của nước giảm, sự tăng giảm thể tích đó đã làm cho nước có khối lượng riêng lớn nhất ở 4^0C.

WWW.LIVEBOOK.COM.DAYKEM.QUYNHON

Phụ chú 56 .

- Đến nay người ta đã biết 7 dạng biến thể thù hình của nước đá tồn tại ở các điều kiện nhiệt độ và áp suất khác nhau. Ngoài nước đá thường (gọi là nước đá I) còn có các dạng nước đá II, III, IV, V, VI, VII . Chẳng hạn :

ở $-34,7^0C$ và áp suất bằng 2170 kg / cm^2 tồn tại 3 dạng nước đá I, II và III; ở -22^0C và 2115 kg/cm^2 tồn tại dạng nước đá I, II và nước lỏng ; ở 82^0C và 22.000 atm tồn tại đồng thời nước đá VI, VII và nước lỏng ; ở $0,0098^0C$ và 4,58 atm chỉ tồn tại nước đá I, nước lỏng và nước hơi.

- Người ta đã quan sát được dạng thù hình nước đá VII ở 3900 atm, nhiệt độ nóng chảy $+129^0C$.
- Trừ nước đá I, các dạng nước đá khác đều có khối lượng riêng lớn hơn 1 gam / cm^3 :

Dạng nước đá	I	II	III	IV	V	VI	VII
Khối lượng riêng g/cm^3	0,92	1,12	1,03	1,13	1,09	1,13	~1,15

(4) Giản đồ trạng thái của nước

Giản đồ trạng thái của bất kỳ chất nào (hoặc của hỗn hợp chất) cho phép xác định ngay một pha sẽ bền ở điều kiện nào. Trong hệ 3 pha khí, lỏng, rắn của nước, giản đồ trạng thái mô tả ở hình 29 (hình vẽ không theo đúng tỷ lệ xích).

Toàn bộ giản đồ chia làm 3 vùng, mỗi vùng ứng với miền bền của một trong các trạng thái tập hợp của nước, nghĩa là một trong những pha của hệ ba pha. Những đường phân chia các miền ứng với nhiệt độ và áp suất mà tại đó hai pha đều ở trạng thái bền.

- Đường cong OB ứng với áp suất hơi của nước đá, tại các điểm trên đường cong này tồn tại cân bằng nước đá $\rightleftharpoons$ hơi nước

Phụ chú 57. Nước đá cũng như nước lỏng đều bay hơi, nhưng quá trình bay hơi của nước đá rất chậm, vì vậy ở nhiệt độ thấp áp suất hơi của nước đá là rất bé :

Nhiệt độ (^0C)	−20	−10	−8	−6	−4	−2	0
Áp suất hơi mmHg	0,8	1,9	2,3	2,8	3,3	3,9	4,6

- Đường cong OD ứng với áp suất hơi của nước lỏng, trên đó tồn tại cân bằng

nước lỏng $\rightleftharpoons$ hơi nước

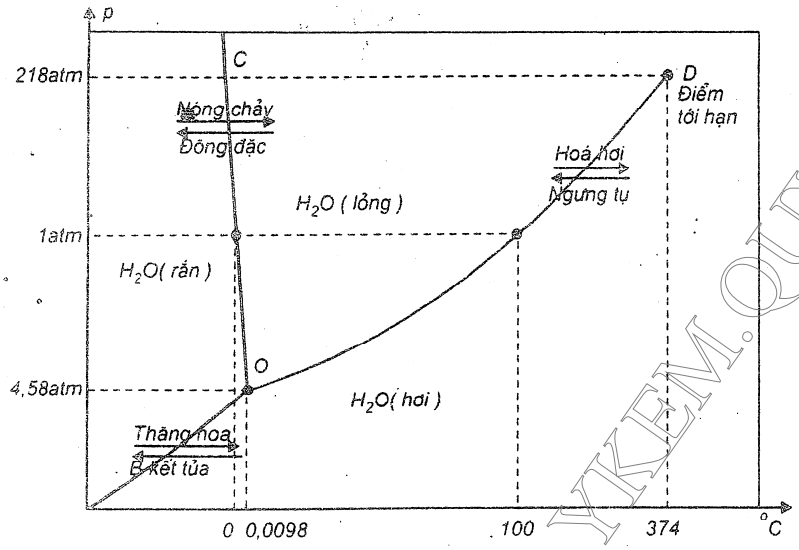
Điểm D là điểm cuối cùng của đường cong ứng với nhiệt độ tới hạn và áp suất tới hạn của nước ($374,4^0C$ và 217,7 mmHg).

- Đường cong OC ứng với sự biến thiên của nhiệt độ nóng chảy với áp suất của hơi nước, tại các điểm trên đường cong này tồn tại cân bằng

nước đá $\rightleftharpoons$ nước lỏng

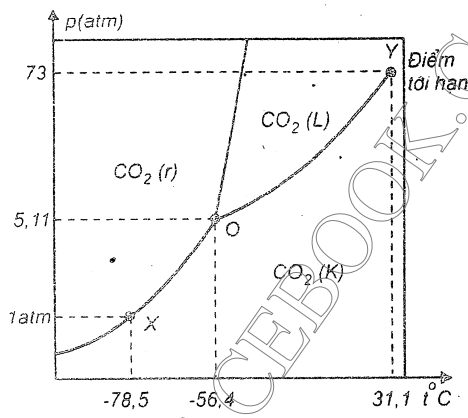
- Ba đường đó đồng quy tại điểm O ứng với áp suất 4,58 mmHg và $0,01^0C$. Điểm O gọi là *điểm ba của nước*. Tại đó cả ba pha đều ở trạng thái bền lâu bao nhiêu tùy ý.

WWW.LICBOOK.COM.VN



Hình 29. Giản đồ trạng thái của nước

Phụ chú 58. Vị trí điểm ba trên giản đồ trạng thái của một chất xác định tính chất điển hình về sự biến thiên các trạng thái tập hợp của chất ở nhiệt độ thường.



Hình 30. Giản đồ trạng thái của CO_2

- Nếu vị trí điểm ba nằm thấp hơn vị trí áp suất ứng với 760 mmHg thì khi đun nóng chất rắn sẽ hóa lỏng và chỉ sau khi hóa lỏng chất đó mới hóa hơi. Điểm ba của nước nằm thấp hơn 760 mmHg, nên khi tăng dần nhiệt độ, nước đá sẽ hóa lỏng sau đó mới chuyển thành hơi nước.
- Nếu vị trí điểm ba cao hơn vị trí tương ứng với áp suất 760 mmHg thì khi đun nóng dần, chất khảo sát sẽ thăng hoa sang trạng thái hơi sau đó mới chuyển sang trạng thái lỏng . Trên hình 30, điểm ba của CO_2 ứng với nhiệt độ $-56,4^0C$ và áp suất 5,11 atm ở vị trí cao hơn vị trí ứng với 760 mmHg ($-78,5^0C$) nên khi đun nóng nước đá khô (CO_2 rắn) sẽ thăng hoa, sau đó mới chuyển sang thể lỏng (nhiệt độ tới hạn và áp suất tới hạn của CO_2 là $31,1^0C$ và 73 atm .)

(5) Tính chất hóa học của nước

Nước là hợp chất có khả năng tham gia nhiều phản ứng hóa học, là hợp chất trung gian của nhiều phản ứng, không có nước nhiều phản ứng không xảy ra hoặc xảy ra rất chậm, nước lại là dung môi có ý nghĩa rất to lớn trong quá trình hòa tan nhiều chất vô cơ hoặc hữu cơ ... Dưới đây nêu một số tính chất quan trọng của nước.

- Nước là *chất điện ly yếu* thành ion hidroxoni H_3O^+ và ion hidroxyl OH^- :

$$H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$$

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEM.QUYNHON

Quá trình ion hóa nước là quá trình thu nhiệt, độ phân ly của nước tăng khi nhiệt độ tăng, do đó hằng số điện ly của nước tăng theo nhiệt độ như đã dẫn ra ở bảng 25 dưới đây :

Bảng 25

Hằng số điện ly của nước

Nhiệt độ (^{0}C)	18	20	22	25	30	40	60	80	90	99
Hằng số $K_w.10^{14}$	0,74	0,86	1,01	1,27	1,89	3,80	12,6	35	53	72

- Nước ***bị nhiệt phân*** thành O_2 và H_2 :

$$2H_2O = O_2 + 2H_2$$

rất bền đối với nhiệt, ở trên 1000^{0}C mới bắt đầu phân hủy, độ phân hủy (%) dẫn ra ở bảng 26.

Bảng 26

Nhiệt phân hủy nước

Nhiệt độ (^{0}C)	1000	1200	1400	1600	1800	2000	2200	2400
Độ phân hủy %	0.00003	0.00081	0.00861	0.051	0.199	0.588	1.42	2.92

- Vì trong phân tử H_2O, số oxi hóa của oxi là −2 và của hidro là +1 nên H_2O thể hiện ***tính oxi hóa và tính khử*** :

Những chất khử như các kim loại kiềm, kiềm thổ, nhôm, sắt, cacbon ... đều khử H_2O thành H_2 :

$$2Na + 2H_2O = 2NaOH + H_2\uparrow$$

$$C + H_2O\ (hơi) \xrightarrow{\text{nhiệt độ cao}} CO\uparrow + H_2\uparrow$$

$$3Fe + 4H_2O(hơi) \xrightarrow{\text{nhiệt độ cao}} Fe_3O_4 + 4H_2\uparrow$$

Những chất oxi hóa mạnh sẽ oxi hóa H_2O tạo ra O_2 :

$$2F_2 + 2H_2O = 4HF + O_2\uparrow$$

- Có ***tác dụng thủy phân*** nhiều chất vô cơ hoặc hữu cơ, phản ứng xảy ra hoàn toàn hoặc không hoàn toàn, ví dụ như :

$$Al_4C_3 + 12H_2O = 4Al(OH)_3\downarrow + 3CH_4\uparrow$$

$$Ca_3N_2 + H_2O = 3Ca(OH)_2 + 3NH_3\uparrow$$

$$RCOOR_1 + HOH \rightleftharpoons RCOOH + R_1OH$$

- ***Phản ứng hóa hợp*** với nhiều oxit bazơ hoặc oxit axit tạo ra hidroxit tương ứng :

$$CaO + H_2O = Ca(OH)_2$$

$$SO_3 + H_2O = H_2SO_4$$

- Vì là phân tử lưỡng cực và vì có khả năng tạo ra liên kết hidro nên nước có khả năng ***tạo ra dạng hidrat hóa*** với nhiều chất ở trạng thái tinh thể hoặc trạng thái hòa tan,

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEM.QUYNHON

ví dụ :

$$H_2SO_4 \text{ đặc } + 2H_2O = H_2SO_4.2H_2O$$
$$CuSO_4 + 5H_2O = CuSO_4.5H_2O$$
$$Fe(NO_3)_3 + 9H_2O = Fe(NO_3)_3.9H_2O$$

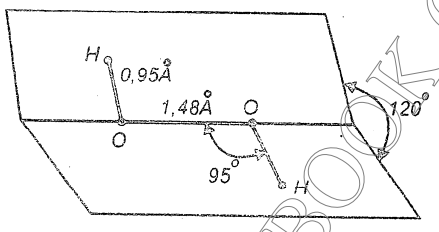
Phụ chú 59. Sự chảy rữa và sự thăng hoa của nhiều muối có liên quan đến áp suất hơi nước bão hòa trong không khí và áp suất hơi nước của dung dịch bão hòa chất khảo sát.

- Nếu áp suất hơi nước của khí quyển cao hơn áp suất hơi nước của dung dịch bão hòa, thì chất khảo sát sẽ hấp thụ hơi nước và ***chảy rữa*** tạo ra dung dịch đến khi áp suất hơi nước trên dung dịch bão hòa cân bằng với áp suất khí quyển.
- Trái lại, nếu áp suất hơi nước của khí quyển thấp hơn thì chất khảo sát sẽ ***lên hoa***, lúc đó lượng nước kết tinh thoát dần, tinh thể sẽ giảm bớt lượng nước kết tinh.
- Dĩ nhiên khi áp suất hơi nước trên bề mặt dung dịch bão hòa của chất khảo sát bằng hoặc gần bằng áp suất hơi nước trong khí quyển, thì lúc đó chất khảo sát không chảy rữa hoặc không lên hoa.

- Ngoài ra nước là chất *có hoạt tính xúc tác lớn*, khi không có hơi ẩm nhiều phản ứng không xẩy ra, chẳng hạn khí NO không kết hợp với O_2 để tạo ra NO_2, hidro không phản ứng với clo, H_2SO_4 không phản ứng với kim loại kiềm ...

3.5. Hidropeoxit (H_2O_2)

(1). Đặc điểm cấu tạo phân tử H_2O_2



Hình 31. Đặc điểm cấu tạo phân tử của H_2O_2

Phân tử H_2O_2 có cấu tạo dạng góc $\angle(ABC) = 93,51^0$; $\angle(OOH) = 95^0$; khoảng cách $d(O \leftrightarrow O) = 1,48Å$; $d(O \leftrightarrow H) = 0,95$ Å ; năng lượng liên kết o–o là 210 kJ/mol chỉ bằng ½ năng lượng liên kết O–H (468kJ/mol).

(2) Tính chất lý học của H_2O_2

Hidro peoxit nguyên chất là chất lỏng không màu, độ nhớt cao dạng xirô. Nặng hơn nước , khối lượng riêng là 1,465 gam / cm^3, dung dịch trong nước có khối lượng riêng nêu ở bảng 27. Nhiệt độ nóng chảy $-0,89^0C$; nhiệt độ sôi là $80,2^0C$ ở áp suất 47mmHg.

Là chất có phân tử không đối xứng nên có cực tính lớn ; ở trạng thái hơi không có hiện tượng trùng hợp nhưng ở trạng thái lỏng có hiện tượng trùng hợp do tạo ra liên kết hidro giữa các phân tử H_2O_2 mạnh hơn so với nước.

Là dung môi ion hóa tốt với nhiều chất tạo ra dạng peoxi hidrat tương tự các hidrat chẳng hạn như $K_2CO_3.3H_2O_2$; $CaO_2.2H_2O_2$; $BaO_2.2H_2O.\ H_2O_2$ ...

Hòa tan với bất kỳ tỉ lệ nào trong nước, trong rượu , trong ete do có khả năng tạo ra liên kết hidro với phân tử các dung môi đó. Từ dung dịch trong nước có thể tách ra dạng

WWW.TAOEBOOK.COM/DAYKEMQUYNHON

tinh thể hidrat kém bền $H_2O_2.2H_2O$ có nhiệt độ nóng chảy $-52,0^0C$. Trong phòng thí nghiệm thường dùng dung dịch có nồng độ từ 3-30%. Dung dịch 30% có tên là *pehidrol* .

Bảng 27

Khối lượng riêng các dung dịch H_2O_2 ở 18^0C

% H_2O_2	Khối lượng riêng g/cm^3	% H_2O_2	Khối lượng riêng g/cm^3	% H_2O_2	Khối lượng riêng g/cm^3
1	1,0022	30	1,1122	70	1,2897
2	1,0058	35	1,1327	75	1,3149
4	1,0131	40	1,1536	80	1,3406
6	1,0204	45	1,1749	85	1,3667
8	1,0277	50	1,1966	90	1,3931
10	1,0351	55	1,2138	95	1,4297
14	1,0449	60	1,2416	100	1,4465
20	1,0725	65	1,2652	100 (ở 0^0C)	1,4650

(3) *Tính chất hóa học của H_2O_2*

- Trong dung dịch nước H_2O_2 là ***một axit yếu***, hằng số phân ly thứ nhất là $1,39.10^{-12}$

$$H_2O_2 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HO_2^-$$

(ion hidropeoxit)

có khả năng tác dụng với kiềm , với một số muối, chẳng hạn :

$$H_2O_2 + 2NaOH = Na_2O_2 + 2H_2O$$

$$Ba(OH)_2 + H_2O_2 + 6H_2O = BaO_2.8H_2O$$

$$Na_2CO_3\,(dd) + H_2O_2\,(dd) = Na_2O_2 + CO_2\uparrow + H_2O$$

Khi cho BaO_2 tác dụng với dung dịch H_2SO_4 loãng tạo ra kết tủa trắng $BaSO_4$ và dung dịch còn lại có chứa H_2O_2, vì vậy BaO_2 được xem như là muối của H_2O_2

- Là chất ***dễ bị phân hủy***, ở trạng thái tinh khiết hoặc dung dịch loãng có phần bền hơn , theo cơ chế tự oxi hóa – tự khử :

$$H_2O_2 + H_2O_2 = 2H_2O + O_2\uparrow$$

Chất làm tăng cường quá trình phân hủy H_2O_2 là hợp chất các kim loại nặng (Cu, Mn ...), MnO_2, OH^- , các chất xốp, ánh sáng, bụi, hoặc đun nóng ... . Cần lưu ý rằng bản thân môi trường kiềm không làm H_2O_2 phân hủy, nhưng lại xúc tiến sự phân hủy H_2O_2 có xúc tác. Ngược lại, môi trường axit ngăn cản sự phân hủy, vì vậy dung dịch H_2O_2 thường được axit hóa bằng H_2SO_4.

Ngoài H_2SO_4, một số chất khác cũng có khả năng làm ức chế quá trình phân hủy của H_2O_2 như H_3PO_4 , $Na_4P_2O_7$, axit uric ...

- Vì số oxi hóa của oxi trong phân tử H_2O_2 là -1, nên H_2O_2 có khả năng kết hợp electron và nhường electron để thể hiện ***tính oxi hóa và tính khử*** :

$$O_2^{2-} + 2e = 2O^{2-} \quad (H_2O_2 \text{ thể hiện tính oxi hóa})$$

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEMQUYNHON

$$O_2^{2-} - 2e = O_2^0 \quad (H_2O_2 \text{ thể hiện tính khử})$$

○ *Thể hiện tính oxi hóa mạnh* trong môi trường axit cũng như trong môi trường kiềm với thế oxi hóa – khử chuẩn :

$$2H_2O_2 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons 2H_2O \qquad E^0 = +1,77V$$

$$H_2O_2 + 2e \rightleftharpoons 2OH^- \qquad E^0 = +0,87V$$

Oxi hóa được nhiều chất như oxi hóa hợp chất sunfua thành sunfat, iotua thành iot, hợp chất sắt (II) thành hợp chất sắt (III), hợp chất nitrit thành hợp chất nitrat ...

$$H_2O_2 + 2KI + H_2SO_4 = I_2 + K_2SO_4 + 2H_2O$$

$$PbS + 4H_2O_2 = PbSO_4 + 4H_2O$$

$$2FeSO_4 + H_2O_2 + H_2SO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + 2H_2O$$

$$2K_4[Fe(CN)_6] + H_2O_2 + H_2SO_4 = 2K_3[Fe(CN)_6] + K_2SO_4 + 2H_2O$$

$$NaNO_2 + H_2O_2 = NaNO_3 + H_2O$$

Là chất có tính oxi hóa mạnh nên khi cho H_2O_2 tinh khiết hoặc dung dịch khoảng 65% tiếp xúc với giấy, vỏ bào gỗ, chất dễ cháy khác ... các vật liệu này đều tự bốc cháy.

○ Khi tác dụng với chất oxi hóa mạnh hơn như clo, thuốc tím, nước Javen, ozon ... H_2O_2 đều *thể hiện tính khử* theo cơ chế :

$$O_2^{2-} - 2e = O_2$$

$$H_2O_2 - 2e = O_2 + 2H^+$$

với thế oxi hóa - khử chuẩn :

$$(O_2\uparrow + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2O_2) \qquad E^0 = +0,68V$$

chẳng hạn làm mất màu dung dịch thuốc tím :

$$2MnO_4^- + 5H_2O_2 + 6H^+ = 2Mn^{2+} + 8H_2O + 5O_2\uparrow$$

khử hợp chất Fe(III) thành hợp chất Fe(II) trong môi trường kiềm :

$$2Fe^{3+} + 2H_2O_2 + 2OH^- = 2Fe^{2+} + 2H_2O + O_2\uparrow$$

$$2Fe(CN)_6^{3-} + H_2O_2 + 2OH^- = 2Fe(CN)_6^{4-} + 2H_2O + O_2\uparrow$$

khử clo thành HCl, ozon thành oxi, các oxit Ag_2O, Au_2O_3 thành kim loại trong môi trường kiềm :

$$H_2O_2 + Cl_2 = 2HCl + O_2$$

$$H_2O_2 + O_3 = H_2O + 2O_2$$

$$H_2O_2 + Ag_2O = 2Ag + H_2O + O_2\uparrow$$

$$3H_2O_2 + Au_2O_3 = 2Au + 3H_2O + 3O_2\uparrow$$

Phụ chú 60. 1/ Là chất oxi hóa mạnh nên khi tiếp xúc với da làm bỏng da và ngứa, da bị trắng ra, sau khi rửa vết bỏng với nước, các hiện tượng trên sẽ biến mất.

2/ Dung dịch H_2O_2 khi để trong bình thủy tinh sẽ rút kiềm trong thủy tinh ra, làm cho thành phẩm bị phân hủy nhanh chóng, nên phải đựng trong bình tráng paraphin.

3/ Vì dễ tự phân hủy nên không được nút quá chặt, với dung dịch đậm không dùng nút lie hoặc nút cao su, những vật liệu này dễ bị H_2O_2 phá hủy.

4/ Các dung dịch H_2O_2 loãng đều có tính oxi hóa nhẹ nên được dùng trong các trường hợp cần oxi hóa bề mặt có chất dễ bị phân hủy, chẳng hạn trong y khoa dùng dung dịch rất

WWW.FACEBOOK.COM/DAYHOCUNHON

loãng để sát trùng cuống họng, súc miệng, rửa các vết thương; trong công nghiệp dùng tẩy trắng vải lụa, sừng, da thú, lông ... trong các trường hợp đó chỉ có tác dụng tẩy bẩn mà không làm hại đến chất muốn tẩy.

Phụ chú 61. Nguyên tử H trong phân tử H_2O_2 không những được thay thế bởi nguyên tử kim loại , mà còn có thể được xem là thay thế bởi gốc có tính axit tạo ra hợp chất có dây oxi trong phân tử . Vậy những chất axit có chứa nhóm O_2^{2-} được gọi là *axit peoxi*, được xem là dẫn xuất của hidro peoxit, đều có tính oxi hóa mạnh . Chẳng hạn

$H\text{-}O\text{-}O\text{-}NO_2$ (HNO_4) : axit peoxi nitric

$H\text{-}O\text{-}O\text{-}CO_2H$ (H_2CO_4) : axit peoxi cacbonic

$H\text{-}O\text{-}O\text{-}SO_3H$ (H_2SO_5) axit peoxi sunfuric

(4) Điều chế H_2O_2

- Trong phòng thí nghiệm H_2O_2 được điều chế bằng cách cho BaO_2 hoặc Na_2O_2 tác dụng với H_2SO_4 hoặc H_3PO_4 :

$$BaO_2 + H_2SO_4 = BaSO_4\downarrow + H_2O_2$$
$$Na_2O_2 + H_3PO_4 = Na_2HPO_4 + H_2O_2$$

- Người ta cũng cho luồng khí CO_2 phun mạnh vào nước đã ướp lạnh , vừa khuấy đều vừa cho từng lượng nhỏ BaO_2 đến khi tạo ra lượng khá lớn kết tủa $BaCO_3$ thì lọc tách kết tủa, cho thêm vài giọt dung dịch H_2SO_4 loãng để loại sản phẩm $Ba(HCO_3)_2$, sau đó cô nước lọc trong chân không :

$$BaO_2 + CO_2 + H_2O = BaCO_3\downarrow + H_2O_2$$

- Trong công nghiệp được điều chế bằng phương pháp điện phân dung dịch H_2SO_4 50% ở nhiệt độ 5-10^{0}C với điện cực platin trên cơ sở thế điện cực chuẩn của các quá trình :

$$O_2 + 4H^+ + 4e \rightleftharpoons 2H_2O \qquad E^0 = +1,23V$$
$$S_2O_8^{2-} + 2e \rightleftharpoons 2SO_4^{2-} \qquad E^0 = +2,05V$$

Các quá trình oxi hóa và khử xảy ra trên bề mặt điện cực như sau :

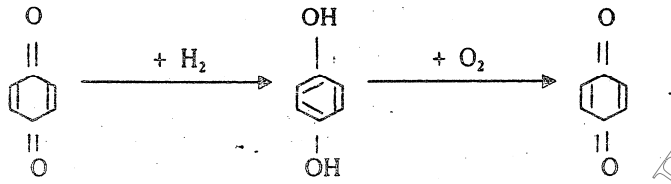
anot (+) catot (−)

$$2SO_4^{2-} - 2e = S_2O_8^{2-}$$
$$S_2O_8^{2-} + 2H_2O = 2SO_4^{2-} + 2H^+ + H_2O_2 \qquad 2H^+ + 2e = H_2\uparrow$$

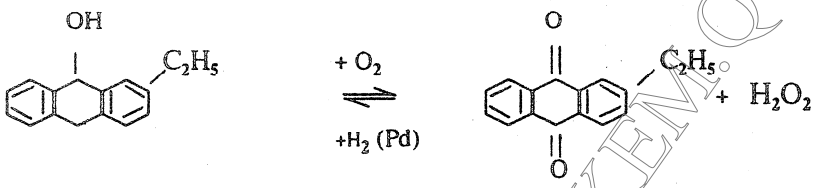
Chưng cất dung dịch thu được ở áp suất thấp, được dung dịch H_2O_2 loãng, cô dung dịch loãng trong chân không rồi chưng cất phân đoạn nhiều lần được dung dịch H_2O_2 90-99% .

- Năm 1932 người ta đã tìm ra phương pháp dùng oxi để oxi hóa hợp chất quinon để điều chế H_2O_2 theo sơ đồ :

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEM.QUYNHON



hoặc

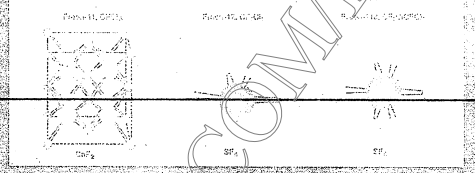


Phương pháp này có giá thành thấp hơn phương pháp điện phân, nguyên liệu chủ yếu là hidro, oxi, không khí và nước, thành phẩm thu được là dung dịch H_2O_2 có nồng độ khoảng 20%.

****

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEMQUYNHON

4. *Các nguyên tố nhóm VIIIA: Heli, neon, agon, kripton, xenon, radon*



Nội dung chủ yếu gồm:

1. Nhận xét chung về các nguyên tố nhóm VIIIA.
2. Trạng thái thiên nhiên. Thành phần đồng vị. Phương pháp điều chế các khí hiếm.
3. Tính chất lý học và ứng dụng các khí hiếm.
4. Tính chất hóa học các khí hiếm.
5. Các hợp chất của xenon.

WWW.FACEBOOK.COM/DAY.KEM.QUYNHON

4.1. Nhận xét chung về các nguyên tố nhóm VIIIA

(1) Các nguyên tố khí hiếm gồm heli (He), neon (Ne), argon (Ar), krypton (Kr), xenon (Xe), radon (Rn), trước đây được tách ra thành nhóm 0 (nhóm "không ") trong bảng tuần hoàn các nguyên tố hóa học, gần đây được xếp vào nhóm VIIIA.

Phụ chú 62.

- Heli là nguyên tố khí hiếm đầu tiên tìm ra năm 1868 do hai nhà thiên văn học là Gianxen (J. Jansen – người Pháp) và Locki (J. Lockyer – người Anh) bằng phương pháp quang phổ đã phát hiện được heli có trong khí quyển mặt trời . Đến năm 1895 , Ramzai (William Ramsay – người Anh) mới tách được heli từ không khí.
- Trong khoảng từ năm 1894 đến 1898 các nguyên tố khí hiếm còn lại lần lượt được Ramzai và cộng sự phát hiện và tách ra từ không khí : **neon** (1898), **agon** (1894), **krypton** (1898), **xenon** (1898). Tên các nguyên tố trên xuất phát từ tiếng Hy Lạp :
Neos (neon) nghĩa là "mới". Argos (agon) nghĩa là "không hoạt động". Kriptos (kripton) nghĩa là "kín đáo, che giấu". Xenos (xenon) nghĩa là "lạ" .
- Đến năm 1900, **radon** – một nguyên tố phóng xạ được **Rơdepho** (Ernest Rutherford – người Anh) phát hiện trong các sản phẩm phân hủy radi nên đặt tên là radon. Nguyên tố này còn có tên là ***Emanacium (Em)*** và ***Nitronium (Nt).***
- Nhờ có những công trình nghiên cứu phát minh các khí hiếm, tạo ra một nhóm mới trong bảng tuần hoàn nên Ramzai được nhận giải thưởng Noben về hóa học năm 1904.

Phụ chú 63 .

- Khi đo khối lượng riêng các khí khác nhau, năm 1892 nhà vật lý Raylây (Lord Rayleigh - người Anh) nhận thấy 1 lít nitơ tinh khiết thu được khi phân hủy hóa học hợp chất chứa nitơ (như NH_4NO_2) có khối lượng là 1,251 gam / lít; còn 1 lít nitơ thu được từ không khí lại là 1,257 gam / lít. Sự khác nhau đó dẫn đến suy đoán rằng trong nitơ điều chế từ không khí phải có chất khí nào đó chưa biết đến.
- Đến năm 1894 , sau khi tách oxi bằng cách cho không khí qua CuO nung nóng đỏ và nitơ bằng cách cho qua Mg đốt nóng đỏ, Raylây và Ramzai mới tách được khí có thể tích bằng 1% thể tích không khí ban đầu, chất khí này không tham gia vào phản ứng hóa học nên đặt tên là argos (tức agon). Sự phát minh này được người tạ gọi là "Sự thắng lợi của chữ số thập phân thứ ba".

(2) ○ Sự phân bố electron trong nguyên tử khí hiếm dẫn ra ở bảng 28.

Bảng 28

Sự phân bố electron trong nguyên tử khí hiếm

Ký hiệu nguyên tố	Số thứ tự nguyên tố	Phân bố electron	Cấu hình electron
He	2	2	$1s^2$
Ne	10	2/8	[He] $2s^2 2p^6$
Ar	18	2/8/8	[Ne] $3s^2 3p^6$
Kr	36	2/8/18/8	[Ar] $3d^{10} 4s^2 4p^6$
Xe	54	2/8/18/18/8	[Kr] $4d^{10} 5s^2 5p^6$
Rn	86	2/8/18/32/18/8	[Xe] $4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^6$

WWW.FACEBOOK.COM/GIAOVIENQUYNHON

◦ Các nguyên tố khí hiếm có lớp vỏ electron ngoài cùng là ns^2np^6, cấu hình đặc biệt bền vững đó đã gây ra các tính chất của các nguyên tố này, và chúng ta cũng hiểu được tại sao các nguyên tố khí hiếm đều có tính trơ về mặt hóa học nhất là các nguyên tố khí hiếm nhẹ.

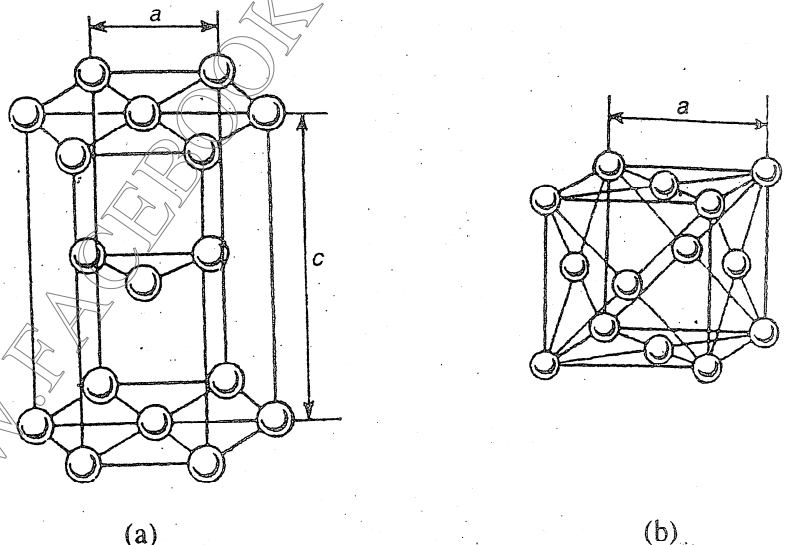
(3) Một số đặc điểm của các nguyên tố khí hiếm dẫn ra ở bảng 29.

Bảng 29

Một số đặc điểm của các khí hiếm

Nguyên tố	Nguyên tử khối (đvC)	Bán kính nguyên tử (Å)	Năng lượng ion hóa (eV)	Electron hóa trị	Bậc oxi hóa
He	4,0026	1,22	24,58	$1s^2$	–
Ne	20,179	1,60	21,559	$2s^22p^6$	–
Ar	39,948	1,92	15,755	$3s^23p^6$	–
Kr	83,800	1,98	13,996	$4s^24p^6$	+2 , +4 , +6
Xe	131,29	2,19	12,127	$5s^25p^6$	+2 , +4 , +6
Rn	(222)	2,2	10,745	$6s^26p^6$	+2 , +4 , +6 , +8

(4) Ở trạng thái rắn, các khí hiếm kết tinh theo mạng tinh thể lục phương và lập phương tâm diện phụ thuộc vào điều kiện kết tinh (hình 32)



(a) (b)

Hình 32 . Tế bào mạng tinh thể các khí hiếm
(32a. Mạng lục phương ; 32b .Mạng lập phương tâm diện)

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEM.QUYNHON

◦ Heli kết tinh theo mạng lục phương với $a = 3,58\,\mathring{A}; c = 5,84\,\mathring{A}$ xác định ở điều kiện $-271,55^0C$ dưới áp suất $3,73.10^6$ N/m²; nhưng đồng vị ${}^3_2He$ lại kết tinh theo mạng lập phương tâm diện với $a = 4,242\,\mathring{A}$ đo ở $-254,24^0C$ dưới áp suất $166.10^6 N/m^2$.

◦ Các khí hiếm còn lại đều kết tinh theo mạng lập phương tâm diện (theo mạng tinh thể Cu) với:

Ne $a = 4,53\,\mathring{A}$ đo ở -253^0C ; Ar $a = 5,43\,\mathring{A}$ đo ở -233^0C

Kr $a = 5,71\,\mathring{A}$ đo ở -181^0C ; Ne $a = 6,25\,\mathring{A}$ đo ở -185^0C

4.2. Trạng thái thiên nhiên. Thành phần đồng vị. Phương pháp điều chế

(1) Trạng thái thiên nhiên

◦ Trong thiên nhiên các khí hiếm tồn tại ở trạng thái tự do, thành phần thể tích hoặc khối lượng đã dẫn ra ở bảng 1, 2, 3.

Ngoài ra, còn có trong thành phần của một số khí thiên nhiên, được tạo ra khi phân hủy phóng xạ urani hoặc thori, đồng vị các nguyên tố này phát ra các hạt α, hạt nhân heli này đã oxi hóa các nguyên tố xung quanh tạo ra heli.

◦ Theo dữ kiện phân tích quang phổ thì thành phần chính của khí Mặt Trời là hidro và heli (xem phụ chú 1) do phản ứng nhiệt hạch:

$$4\,{}^1_1H = {}^4_2He + 2\beta^-$$

(2) Thành phần đồng vị

◦ Trong thiên nhiên ***heli*** có 2 đồng vị bền là ${}^4_2He$ và ${}^3_2He$. Đồng vị ${}^4_2He$ là chủ yếu chiếm ~100%, còn đồng vị ${}^3_2He$ có thành phần từ $1,3.10^{-4}$ đến $1,7.10^{-4}$%, đồng vị này được tạo ra trong khí quyển Trái Đất do phản ứng nhiệt hạch:

$${}^{14}_7N + {}^1_0n = {}^{12}_6C + {}^3_1T$$

$${}^3_1T = {}^3_2He + \beta^-$$

Ngoài ra còn đồng vị ${}^6_2He$ là đồng vị phóng xạ β^- với chu kỳ bán hủy 0,83 giây.

◦ *Neon* có 6 đồng vị là ${}^{19}_{10}Ne$, ${}^{20}_{10}Ne$, ${}^{21}_{10}Ne$, ${}^{22}_{10}Ne$, ${}^{23}_{10}Ne$, ${}^{24}_{10}Ne$. các đồng vị ${}^{21}_{10}Ne$ (90,92%), ${}^{22}_{10}Ne$ (0,257%), ${}^{23}_{10}Ne$(8,82%) là đồng vị thiên nhiên, còn lại là đồng vị phóng xạ.

◦ *Agon* có 8 đồng vị là ${}^{35}_{18}Ar$, ${}^{36}_{18}Ar$, ${}^{37}_{18}Ar$, ${}^{38}_{18}Ar$, ${}^{39}_{18}Ar$, ${}^{40}_{18}Ar$, ${}^{41}_{18}Ar$, ${}^{42}_{18}Ar$, 3 đồng vị bền là ${}^{36}_{18}Ar$(0,337%), ${}^{38}_{18}Ar$ (0,063%), ${}^{40}_{18}Ar$(99,60%) còn lại là đồng vị phóng xạ.Như vậy agon trong khí quyển là hỗn hợp 3 đồng vị ${}^{36}_{18}Ar$, ${}^{38}_{18}Ar$, ${}^{40}_{18}Ar$.

◦ *Krypton* có 25 đồng vị đã biết, trong đó 6 đồng vị bền là ${}^{78}_{36}Kr$ (0,354%), ${}^{80}_{36}Kr$(2,27%). ${}^{82}_{36}Kr$(11,56%), ${}^{83}_{36}Kr$(11,15%), ${}^{84}_{36}Kr$(56,90%), ${}^{86}_{36}Kr$(17,37%). Như vậy krypton trong thiên nhiên là hỗn hợp các đồng vị trên.

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEMQUYNHON

◦ Với ***xenon*** đã biết 29 đồng vị từ $^{121}_{54}Xe$ đến $^{144}_{54}Xe$, trong đó các đồng vị bền là $^{124}_{54}Xe$ (0,096%), $^{126}_{54}Xe$(0,090%), $^{128}_{54}Xe$(1,919%), $^{129}_{54}Xe$(26,44%), $^{130}_{54}Xe$(4,08%), $^{131}_{54}Xe$(21,18%); $^{132}_{54}Xe$(26,89%), $^{134}_{54}Xe$(10,44%), $^{136}_{54}Xe$(8,87%).

Khác với He, Ne, Ar, thành phần các đồng vị của Kr và Xe trong thiên nhiên đều phân tán, ta hiểu tại sao giá trị nguyên tử khối của Kr và Xe trong bảng tuần hoàn lại khác nhiều so với số khối các đồng vị 2 nguyên tố đó.

◦ Trong các đồng vị của ***radon*** thì đồng vị $^{222}_{86}Rn$ là đồng vị bền nhất với chu kỳ bán hủy là 3,825 ngày đêm; vì vậy chúng ta hiểu tại sao trong bảng tuần hoàn thường ghi nguyên tử khối của radon ở dạng có dấu ngoặc (222).

Phụ chú 64. **1/** Các đồng vị phóng xạ của neon:
• $^{19}_{10}Ne$ phóng xạ β^+ có chu kỳ bán hủy là 18,5 giây. • $^{23}_{10}Ne$ phóng xạ β^- có chu kỳ bán hủy là 40,2 giây. • $^{24}_{10}Ne$ phóng xạ β^- có chu kỳ bán hủy là 204 giây.
2/ Các đồng vị phóng xạ của agon: • $^{35}_{18}Ar$ phóng xạ β^+ có chu kỳ bán hủy là 1,88 giây. • $^{37}_{18}Ar$ có chu kỳ bán hủy là 34 ngày đêm. • $^{39}_{18}Ar$ phóng xạ β^- có chu kỳ bán hủy là 265 năm. • $^{41}_{18}Ar$ phóng xạ β^- có chu kỳ bán hủy là 6480 giây. ◦ $^{42}_{18}Ar$ phóng xạ β^- có chu kỳ bán hủy là ~ 3,5 năm.

(3) Phương pháp điều chế các khí hiếm

◦ Nguồn nguyên liệu dùng để điều chế khí hiếm là không khí hoặc khí thiên nhiên. Chúng được coi là sản phẩn phụ của quá trình sản xuất O_2 và N_2 theo phương pháp chưng phân đoạn không khí lỏng, trong quá trình đó heli và neon tập trung ở phần hơi, còn agon krypton, xenon tập trung ở phần lỏng.

◦ Dựa vào đặc điểm là He và Ne đều có khả năng bị than hoạt tính hấp phụ ở nhiệt độ thấp (nhiệt độ hóa lỏng không khí) nhưng He bị hấp phụ yếu hơn, nên đã tách được He và Ne ra khỏi nhau.

◦ Để tách agon, krypton, xenon từ phần lỏng nêu trên, người ta phải chưng cất lặp không khí lỏng nhiều lần thu được hỗn hợp giàu khí hiếm (khoảng 60% khí hiếm) sau đó cho hỗn hợp qua Ca và Mg đốt nóng đỏ, O_2 và N_2 bị hấp thụ còn lại khí hiếm. Tiếp tục chưng phân đoạn hoặc lợi dụng khả năng hấp phụ khác nhau bằng than hoạt tính tách được Ar, Kr, Xe.

4.3. Tính chất lý học các khí hiếm và ứng dụng

(1) Tính chất lý học

◦ Do có cấu hình electron ns^2np^6 bền vững nên các khí hiếm gồm các phân tử đơn nguyên tử. Đều là những chất ở dạng khí không mầu, không mùi. Liên kết giữa các phân tử được bảo đảm bằng lực Van đe Van rất yếu.

◦ Nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ sôi đều rất thấp, đặc biệt He có nhiệt độ sôi gần không độ tuyệt đối nên là khí rất khó hóa lỏng.

Vì rằng khi chuyển từ He đến Rn thể tích nguyên tử tăng, nên khả năng bị cực hóa tăng lên, do đó nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ sôi đều tăng lên.

- Các khí hiếm đều có khả năng dẫn điện , nên khi phóng điện các khí hiếm đều có khả năng phát sáng tạo ra màu khác nhau (bảng 30).
- Trừ He, các khí hiếm còn lại đều nặng hơn không khí.
- Tất cả đều có khả năng hòa tan trong nước, độ hòa tan tăng lên khi chuyển từ He đến Rn . Trong một số dung môi hữu cơ khả năng hòa tan còn cao hơn.

Một số hằng số vật lý chủ yếu của các khí hiếm dẫn ra ở bảng 30.

Bảng 30

Tính chất lý học chủ yếu của khí hiếm

Tính chất	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
Khối lượng riêng (g/ml)	0.206	1.442	1.656	3.004	3.571	–
Bán kính nguyên tử (Å)	1.22	1.60	1.92	1.98	2.18	–
Nhiệt độ nóng chảy (^{0}C)	–269.7	–248.6	–189.4	–157.2	–111.9	–75
Nhiệt độ sôi (^{0}C)	–268.8	–245.9	–185.7	–153.2	–107.1	–65
Độ tan ở 20^{0}C (ml/1 lít H_2O)	9,7	26	56	110	242	510
Màu phát sáng khi phóng điện qua khí	vàng	đỏ	xanh	tím hoa cà	tím	trắng
Nhiệt độ tới hạn (^{0}C)	–268	–229	–122	–63	+17	+104
Áp suất tới hạn (atm)	2,3	26	48	54	58	62

(2) *Ứng dụng*

- Vì nhẹ (He nặng hơn H_2 hai lần) và không cháy nên được dùng nạp vào khí cầu, vào bóng thám không.

Phụ chú 65 . Sức bay lên của khí cầu được xác định bằng hiệu khối lượng không khí và khối lượng khí nạp vào khí cầu , Ví dụ :

$$\frac{\text{Nạp đầy He}}{\text{Nạp đầy } H_2} = \frac{29-4}{29-2} = \frac{25}{27} = 0.93$$

Như vậy sức bay lên của khí cầu nạp đầy He chỉ bằng 93% sức bay lên khi nạp đầy H_2 Trong thực tế, người ta dùng hỗn hợp gồm He + 15% H_2 để nạp vào khí cầu

- Khi phóng điện qua ống thủy tinh nạp đầy Ne hoặc Ar, neon phát ánh sáng mầu đỏ, Ar phát ánh sáng mầu xanh, vì vậy các khí này thường được dùng trong các loại đèn quảng cáo, đèn neon dùng ở sân bay, dùng ở hải đăng (vì ánh sáng mầu đỏ bị sương mù chặn lại tương đối yếu).

Phụ chú 66 .

- Để tạo ra các loại đèn có màu khác nhau người ta đã sử dụng các loại bột phát quang tráng vào bên trong bóng đèn thủy tinh . Chẳng hạn , sau khi phóng điện qua ống đèn chỉ có neon thì đèn phát sáng màu đỏ tươi , nếu tráng bột phát quang màu xanh thì đèn neon sẽ phát sáng màu đỏ nhạt ; bột phát quang màu lục đèn phát sáng màu xanh.

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEM.QUYNHON

◦ Agon trộn lẫn với nitơ còn được dùng để nạp vào bóng đèn điện bình thường, loại đèn này cho nhiều ánh sáng hơn so với loại đèn bình thường mặc dù cùng mức năng lượng.

◦ Vì He có độ hòa tan bé nhất , thoát ra khỏi dung môi hòa tan cũng nhanh nhất, lại có tính trơ, nên người ta đã thay nitơ bằng heli để điều chế không khí nhân tạo (O_2 + He) dùng cho thợ lặn. Thợ lặn làm việc với loại không khí này có thể lặn rất sâu và thời gian lặn cũng dài hơn.

Phụ chú 67. Khi lặn sâu dưới nước do áp suất tăng nên khí tan vào máu nhiều hơn, nếu dùng không khí thường ($O_2 + N_2$) nitơ sẽ hòa tan rất nhanh vào máu so với điều kiện thường, khi nổi lên , áp suất giảm, nitơ đã hòa tan vào máu bắt đầu thoát ra nhưng không kịp, một phần bọt khí đó bịt các mao mạch, phá hoại sự tuần hoàn bình thường của máu , nên gây ra hiện tượng đau đớn. Nếu thay bằng không khí nhân tạo, khí He thoát ra dễ hơn cảm giác đau của người thợ lặn sẽ giảm xuống.

◦ Không khí nhân tạo còn được dùng trong y khoa để chữa bệnh hen suyễn, ngạt thở ... vì loại không khí này nhẹ hơn không khí thường nên thở dễ hơn .

◦ Heli có nhiệt độ sôi thấp nhất nên He lỏng được dùng trong các công trình nghiên cứu ở nhiệt độ siêu thấp.

◦ Ngoài ra, agon còn được sử dụng tạo ra bầu khí trơ trong phòng thí nhiệm; radon được sử dụng làm nguồn hạt α trong y học khi điều trị các khối u ác tính bằng phương pháp chiếu xạ :

$$^{222}_{86}Rn = {}^{218}_{84}Po + {}^{4}_{2}He$$

4.4. Tính chất hóa học của khí hiếm

(1) ◦ Vì nguyên tử có cấu hình electron bền vững, có thế ion hóa cao, nên trước đây người ta cho rằng các khí hiếm là những nguyên tố hóa học có tính trơ, không có khả năng tạo ra các hợp chất hóa học bền nên được gọi là các ***khí trơ.***

Phụ chú 68. Tính trơ không phải chỉ có đối với các khí hiếm mà ngay cả những ion có cấu trúc electron dạng khí hiếm cũng đều có tính trơ. Chẳng hạn :

		Các ion đẳng electron	Cấu hình
Ne (2/8)	10e	O^{2-} F^- Na^+ Mg^{2+} Al^{3+}	$1s^2.2s^22p^6$
Ar (2/8/8)	18e	S^{2-} Cl^- K^+ Ca^{2+} Sr^{3+}	$1s^2.2s^22p^6.3s^23p^6$

Những ion đó đều có lớp vỏ electron dạng khí trơ, ít có khả năng phản ứng nên tồn tại trong thiên nhiên.

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEMQUYNHON

◦ Mặc dù thế ion hóa cao nhưng lại giảm dần từ He đến Rn, nên người ta chờ đợi rằng các khí hiếm nặng có thể tham gia một số phản ứng. Tháng 6/1962, Baclet (Niel Bartlett) trong khi so sánh thế ion hóa gần bằng nhau của ion phân tử O_2^+ và của Xe:

$$O_2 - e = O_2^+ \quad (12,2eV) \qquad Xe - e = Xe^+ \quad (12,127\ eV)$$

và cho rằng Xe cũng có thể có khả năng tạo ra hợp chất với PtF_6 tương tự O_2 theo phương trình phản ứng:

$$O_2 + PtF_6 = O_2^+[PtF_6]^-$$
$$Xe + PtF_6 = Xe^+[PtF_6]^-$$

◦ Quả vậy, Baclet đã thực hiện được phản ứng trên ở điều kiện thường, thu được hợp chất $Xe^+[PtF_6]^-$ ở dạng tinh thể màu đỏ. Công trình của Baclet đã mở đầu cho quá trình nghiên cứu các hợp chất của khí hiếm. Cho đến nay, nhiều hợp chất của kripton và xenon (đều có thế ion hóa thấp) với các nguyên tố F, O, Cl (đều có độ âm điện cao) đã được nghiên cứu trong đó Kr và Xe ứng với bậc oxi hóa +2, +4, +6, +8 chẳng hạn như:

XeF_2 XeF_4 XeF_6

XeO_3 XeO_4

H_2XeO_4 H_4XeO_6

Na_2XeO_4 Na_4XeO_6

(2) ◦ Heli và neon hầu như không có khả năng phản ứng, chỉ mới phát hiện được những chất như $HgHe_{10}$, WHe_2 nhưng không bền.

◦ Argon có khả năng phản ứng nhiều hơn so với He và Ne, chẳng hạn tạo ra hợp chất hexahidrat $Ar.6H_2O$ khi cho agon phản ứng trực tiếp với H_2O ở 0°C dưới áp suất cao 150atm. Hợp chất $Ar.6H_2O$ là chất tinh thể, phân hủy ở –42,8°C dưới áp suất khí quyển.

◦ Krypton đã tạo ra một số hợp chất như $Kr.6H_2O$, KrF_2, KrF_4, $Kr[SbF_6]_2$... các hợp chất của krypton đều kém bền.

◦ Xenon có khả năng tạo ra nhiều hợp chất bền như đã nêu trên. Thực tế những hợp chất của khí hiếm đã được nghiên cứu chủ yếu là hợp chất của xenon với flo và oxi.

Dưới đây là thế oxi hóa - khử của xenon:

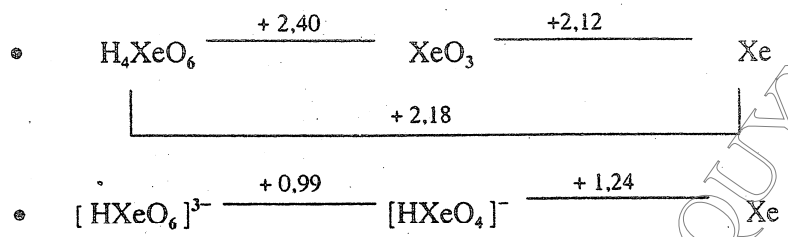
Trong môi trường axit:

$$H_4XeO_6 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons XeO_3 + 3H_2O \qquad E^0 = +2,40V$$
$$XeO_3 + 6H^+ + 6e \rightleftharpoons Xe + 3H_2O \qquad E^0 = +2,12V$$
$$H_4XeO_6 + 8H^+ + 8e \rightleftharpoons Xe + 6H_2O \qquad E^0 = +2,18V$$

Trong môi trường kiềm:

$$[HXeO_6]^{3-} + 2H_2O + 2e \rightleftharpoons HXeO_4^- + 4OH^- \qquad E^0 = +0,99V$$
$$[HXeO_4]^- + 3H_2O + 6e \rightleftharpoons Xe + 7OH^- \qquad E^0 = +1,24V$$

Tóm tắt theo sơ đồ thế điện cực sau :



4.5. Các hợp chất của xenon

(1) Các hợp chất bậc oxi hóa +2

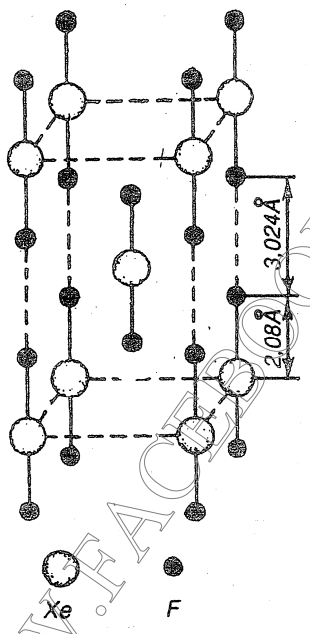
- Các hợp chất krypton diflorua (KrF_2) và xenon diflorua (XeF_2) đã được điều chế bằng cách đun nóng đơn chất trong ống phóng điện :

$$Xe + F_2 \xrightarrow{400^0C} XeF_2$$

hoặc tốt hơn là cho lượng dư Xe đun nóng trong khí quyển F_2 ở áp suất thường.

- **Xenon diflorua** XeF_2 là chất rắn không màu , bền ở điều kiện thường, nóng chảy ở 140^0C, khối lượng riêng là $4,32 gam/cm^3$.

- Phân tử XeF_2 có cấu tạo thẳng, độ dài liên kết $d(Xe \leftrightarrow F) = 2,08Å$ (hình 33).



Hình 33. Cấu tạo tinh thể XeF_2

- XeF_2 có một số tính chất hóa học cơ bản như sau :

– Bị *nhiệt phân hủy* :

$$2XeF_2 = Xe + XeF_4$$

– Tan trong nước và khi tan *bị thủy phân* :

$$2XeF_2 + 2H_2O = 2Xe\uparrow + 4HF + O_2\uparrow$$

Quá trình thủy phân xảy ra nhanh trong môi trường kiềm, chậm trong môi trường axit hoặc trung tính .

– Trong dung dịch nước có tính *oxi hóa mạnh*, có thể oxi hóa ion I^- thành I_2, oxi hóa ion iodat IO_3^- thành peiodat :

$$2KI + XeF_2 = I_2 + Xe\uparrow + 2KF$$

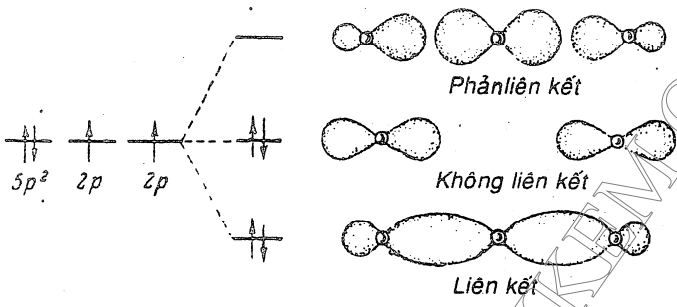
$$KIO_3 + XeF_2 + 3H_2O = KH_4IO_6 + Xe\uparrow + 2HF$$

– Phản ứng với H_2 hoặc NH_3 đều tạo ra Xe :

$$XeF_2 + H_2 = Xe + 2HF$$

$$3XeF_2 + 8NH_3 = 3Xe + 6NH_4F + N_2$$

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEM.QUYNHON



Hình 34. Sự phân bố electron trong các obitan phân tử của XeF_2

◦ Về cấu tạo, theo phương pháp MO trong phân tử XeF_2 có sự tham gia của các electron 5p của nguyên tử Xe và các electron 2p của nguyên tử flo, trong đó một obitan 5p gồm hai electron sẽ xen phủ với hai obitan 2p của 2 nguyên tử flo, hình thành ba obitan phân tử : obitan phân tử liên kết (2 electron), obitan phân tử không liên kết (2 electron), và obitan phân tử phản liên kết (hình 34). Chính vì vậy phân tử XeF_2 tương đối bền vững.

◦ Người ta cũng đã điều chế được chất rắn màu vàng $Xe[SbF_6]_2$ (nhiệt độ nóng chảy 63^{0}C), chất rắn màu trắng $Kr[SbF_6]_2$ (nhiệt độ nóng chảy 50^{0}C).

(2) *Các hợp chất bậc oxi hóa +4*

Hiện nay đã điều chế được các hợp chất KrF_4, XeF_4 , RnF_4. Tất cả đều là chất rắn dễ bay hơi, bền ở nhiệt độ thường, trong đó KrF_4 kém bền hơn.

◦ *Xenon tetraflorua* XeF_4 thu được khi cho flo dư oxi hóa xenon ở 600^{0}C dưới áp suất cao :

$$Xe + 2F_2 \xrightarrow[6\ atm]{600^0C} XeF_4 \qquad (\ Xe : F_2 = 1 : 5\ )$$

◦ XeF_4 là chất tinh thể không màu, nhiệt tạo thành tinh thể $\Delta H_{298} = -252$ kJ/mol, khối lượng riêng là 4,04 gam/cm^3 , nóng chảy ở 114^{0}C mà không bị phân hủy rõ rệt; độ dài liên kết d(Xe ↔ F) = 1,94Å.

◦ Nhiệt độ cao hơn 114^{0}C bị *phân hủy* theo phương trình :

$$3XeF_4 \xrightarrow{>114^0C} 2XeF_6 + Xe\uparrow$$

◦ Bị *thủy phân* tạo ra XeO_3 :

$$3XeF_4 + 6H_2O = 2XeO_3 + Xe + 12HF$$

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEMQUYNHON

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEM.QUYNHON

5. Các nguyên tố nhóm VIIA: Flo, clo, brom, iot, atatin

Nội dung chủ yếu gồm :

1. Nhận xét chung về các nguyên tố nhóm VIIIA.
2. Trạng thái thiên nhiên. Thành phần đồng vị.
3. Phương pháp điều chế.
4. Thế oxi hóa – khử chuẩn.
5. Tính chất lý học và ứng dụng.
6. Tính chất hóa học.
7. Hidro halogenua. Axit halogenhidric và muối halogenua.
8. Oxit các halogen. Điều chế và tính chất.
9. Axit chứa oxi của các halogen và các muối tương ứng.

5.1. Nhận xét chung về các nguyên tố nhóm VIIA

(1) Nhóm VIIA gồm các nguyên tố flo (F), clo (Cl), brom(Br), iot (I) và atatin (At) gọi chung là *nhóm halogen*, đều là những nguyên tố phi kim điển hình.

- Nếu tính theo thứ tự thời gian phát minh các nguyên tố trên thì *clo* là nguyên tố đầu tiên được tìm ra năm 1774 do nhà hóa học người Thụy Điển là Silơ (Hamphry Wilhelm Scheele), nhưng mãi đến năm 1810 công trình của Devi (Humphry Davy - người Anh) mới chứng minh được đó là một nguyên tố hóa học .
- *Iot* được B. Cuốctoa (B. Courtois- người Pháp) tìm ra năm 1811; sau đó năm 1825 A. Bala (B.Balard - người Pháp) tìm ra nguyên tố ***Brom***.
- Hợp chất của flo đã được biết đến trong thời gian khá lâu là hợp chất CaF_2, nhưng mãi đến năm 1886 mới được nhà hóa học người Pháp là Moátxăng (Henri Moissan) điều chế ở dạng tự do .
- *Atatin* thực tế không có trong thiên nhiên, là nguyên tố phóng xạ, được điều chế bằng phương pháp nhân tạo từ năm 1940, chẳng hạn phân hủy hạt nhân bitmut bằng hạt nhân heli :

$$^{209}_{83}Bi + {}^{4}_{2}He = {}^{211}_{85}At + 2\,{}^{1}_{0}n$$

(2) Số thứ tự nguyên tố, nguyên tử khối, sự phân bố electron trong nguyên tử các halogen dẫn ra ở bảng 31 :

Bảng 31

Một số đặc điểm của nguyên tử các halogen

Số thứ tự	Nguyên tố	Ký hiệu	Nguyên tử khối	Phân bố electron	Cấu hình electron	Hóa trị [a]
9	Flo	F	18,998	2/7	$[He]2s^2 2p^5$	I
17	Clo	Cl	35,453	2/8/7	$[Ne]3s^2 3p^5$	I , III , IV, V, VII
35	Brom	Br	79,904	2/8/18/7	$[Ar]3d^{10}.4s^2 4p^5$	I , III, V
53	Iot	I	126,904	2/8/18/18/7	$[Kr]4d^{10}.5s^2 5p^5$	I , III , V , VII
85	Atatin	At	(210)	2/8/18/32/18/7	$[Xe]4f^{14}5d^{10}.6s^2 6p^5$	–

[a] số in đậm là trạng thái hóa trị điển hình .

(3) Tất cả đều có 7 electron ở lớp vỏ ngoài cùng ns^2np^5 (n là số thứ tự chu kỳ), vì vậy các halogen đều rất dễ thu thêm 1 electron tạo ra ion X^- có lớp vỏ khí hiếm sau mỗi halogen, nên các halogen là những phi kim có hoạt tính hóa học cao, thể hiện ***tính oxi hóa mạnh :***

$$X + 1e = X^-$$

Tính oxi hóa giảm dần từ flo đến iot, nên flo là nguyên tố có tính oxi hóa mạnh nhất.

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEMQUYNHON

– Axit pexenic là một axit yếu và kém bền, chỉ được biết trong dung dịch nước, có ***tính oxi hóa mạnh***, có thể oxi hóa được $Cr^{3+} \rightarrow [Cr_2O_7]^{2-}$; $Mn^{2+} \rightarrow MnO_4^-$; $ClO_3^- \rightarrow ClO_4^-$; $Br^- \rightarrow BrO_3^-$ ...

– Các muối pexenat đều kết tinh dạng tinh thể hidrat như :

$$Na_4XeO_6.6H_2O;\ Na_4XeO_6.8H_2O;\ K_4XeO_6.9H_2O.$$

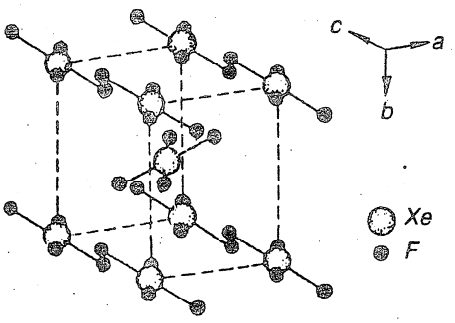
Tóm lại :

- Các khí hiếm được đối xử như là các phi kim yếu, đó là lý do xếp các nguyên tố này thành phân nhóm chính nhóm VIII.
- Các hợp chất của Xe ở bậc oxi hóa cao đều là những chất có tính oxi hóa mạnh.
- Bản chất liên kết trong các hợp chất của các khí hiếm đều là liên kết cộng hóa trị.
- Các khí hiếm không có tính trơ trừ He và Ne, còn lại đều có hoạt tính hóa học đáng kể, nguyên tử khối càng tăng hoạt tính đó càng lớn.

****

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEM.QUYNHON

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEM.QUYNHON



Hình 35. Cấu tạo phân tử XeF_4

◦ Có tính *oxi hóa mạnh*, tác dụng với H_2, Hg, oxi hóa ion I^- thành I_2, oxi hóa platin tạo thành hợp chất Pt^{+6} :

$$XeF_4 + 2H_2 = Xe + 4HF$$
$$XeF_4 + 4Hg = Xe + 2Hg_2F_2$$
$$XeF_4 + 4KI = Xe + 2I_2 + 4KF$$
$$XeF_4 + Pt + 2HF = H_2[PtF_6] + Xe$$

◦ Ở trạng thái khí phân tử XeF_4 có cấu tạo hình vuông , trong đó nguyên tử Xe ở trạng thái lai hóa sp^3d^2 nằm ở trung tâm, còn 4 nguyên tử F và hai cặp electron tự do chiếm các đỉnh của hình tám mặt (hình 35).

(3) Các hợp chất bậc oxi hóa +6

Xenon tạo ra các hợp chất ứng với bậc oxi hóa +6 như XeF_6 , XeO_3 , $XeOF_4$, $Xe(OH)_6$ và các dẫn xuất oxoxenat dạng phức chất XeO_4^{2-} , XeO_6^{6-} .

◦ *Xenon hexaflorua* XeF_6 được điều chế từ đơn chất dưới áp suất cao với lượng dư flo :

$$Xe + 3F_2 \xrightarrow{300^0C\ ;\ 60\ atm} XeF_6 \qquad (\ Xe : F_2 = 1 : 20\ )$$

– XeF_6 là chất tinh thể không màu, nóng chảy ở 48^0C thành chất lỏng màu vàng.

– Là chất rất hoạt động về mặt hóa học, có *tính oxi hóa mạnh* , ăn mòn thạch anh, oxi hóa I^- thành I_2, bị thủy phân mạnh ở nhiệt độ thường :

$$2XeF_6 + SiO_2 = 2XeOF_4 + SiF_4$$
$$XeF_6 + 3H_2O = XeO_3 + 6HF$$

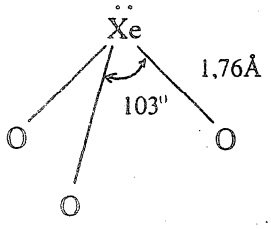
– XeF_6 có cấu tạo hình tám mặt lệch, nguyên tố Xe ở tâm có dạng lai hóa sp^3d^2f .

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEM.QUYNHON

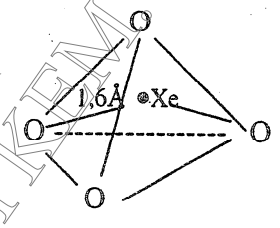
◦ *Xenon trioxit* XeO_3 tạo ra khi thủy phân XeF_4 , XeF_6 , $XeOF_4$ ngay cả trong không khí ẩm :

$$XeOF_4 + 2H_2O = XeO_3 + 4HF$$

– Là chất dạng tinh thể màu trắng , không bay hơi, rất ***không bền*** nên dễ gây nổ mạnh



Hình 36. Cấu tạo phân tử XeO_3



Hình 37 . Cấu tạo phân tử XeO_4

– Là chất *oxi hóa mạnh* nhưng đồng thời cũng thể hiện *tính khử* khi tác dụng với chất oxi hóa mạnh hơn :

$$XeO_3 + 6KI + 6HCl = Xe + 3I_2 + 6KCl + 3H_2O$$
$$XeO_3 + 4NaOH + O_3 = Na_4XeO_6 + O_2 + 2H_2O$$

– Với dung dịch kiềm mạnh tạo thành muối của axit xenic H_2XeO_4 :

$$XeO_3 + NaOH = NaHXeO_4 \text{ (natri hidroxenat)}$$

– Về cấu tạo XeO_3 có dạng hình chóp tam giác (hình 36) với $\angle(OXeO) = 103^0$, độ dài liên kết d (Xe –O) = 1,46Å .

◦ Các *hợp chất xenat* có tính chất tương tự các sunfat, chẳng hạn $BaXeO_4$ không tan trong nước tương tự $BaSO_4$. Xenat các kim loại kiềm đều kém bền, xenat của hidro H_6XeO_6 không bền và là axit yếu .

(4) Hợp chất bậc oxi hóa +8

Đã điều chế được một số hợp chất thuộc loại này như xenon octaflorua XeF_8, xenon tetraoxit XeO_4 ...

◦ *Xenon tetraoxit* XeO_4 được tạo ra khi cho bari pexenat Ba_2XeO_6 tác dụng với H_2SO_4 đặc khan ở nhiệt độ phòng :

$$Ba_2XeO_6 + 2H_2SO_4 = 2BaSO_4 + XeO_4 + 2H_2O$$

– Ở trạng thái khí là chất không màu, ở trạng thái rắn có màu vàng, là chất không bền có *tính oxi hóa mạnh* nên khi bị phân hủy gây hiện tượng nổ (ở 40°C) :

$$3XeO_4 = Xe + 2XeO_3 + 3O_2$$

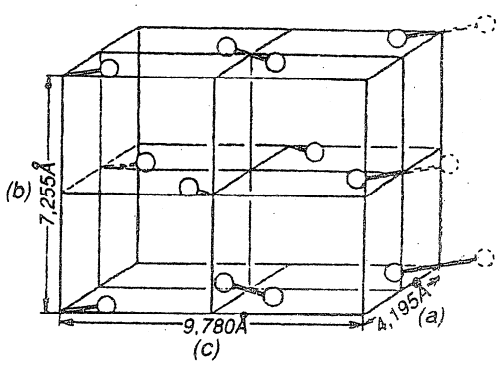
– Phân tử XeO_4 có cấu tạo hình bốn mặt đều với nguyên tử Xe ở tâm, độ dài liên kết d (Xe ↔ O) = 1,6Å (hình 37).

◦ Trong các axit H_2XeO_4 và H_4XeO_6 thì axit pexenic H_4XeO_6 là quan trọng hơn.

WWW.ACEBOOK.COM/DAYKEMQUYNHON

(4) Ngược lại, các ion halogenua X^- đều chỉ có ***tính khử*** và ***tính khử tăng từ ion florua đến iotua,*** nên ion I^- có tính khử cao nhất .

(5) • Về cấu trúc tinh thể, nguyên tố flo chỉ mới biết dạng thù hình β-F_2 có cấu trúc dạng lập phương với a = 6,67Å (cạnh hình lập phương) đo ở nhiệt độ dưới -218^0C.



Hình 38. **Tế bào nguyên tố mạng tinh thể I_2**

• Tinh thể các halogen đều thuộc mạng phân tử, khoảng cách giữa hai hạt nhân nguyên tử (trong phân tử): d(Cl↔Cl) = 1,82 Å (đo ở -185^0C) , d(Br ↔Br) = 2,27 Å (đo ở -150^0C), d(I↔I) =2,702 Å (nhiệt độ thường). Mạng tinh thể các halogen khá phức tạp. Clo, brom đều kết tinh cùng mạng tinh thể iot, khoảng cách giữa hai phân tử cạnh nhau trong mạng như sau (hình 38) :

Với clo : a = 6,24Å ; b = 4,48 Å ; c = 8,26 Å

Với brom : a = 4,49 Å ; b = 6,68 Å ; c = 8,74 Å.

Với iot : a = 4,195 Å ; b =7,255 Å ; c =9,780Å.

(6) Một số tính chất của các nguyên tử halogen dẫn ra ở bảng 32.

Bảng 32

Một số tính chất các nguyên tử halogen
(Tiếp bảng 31)

Tính chất	Flo	Clo	Brom	Iot
Electron hóa trị	$2s^22p^5$	$3s^2 3p^5$	$4s^2 4p^5$	$5s^25p^5$
Bán kính nguyên tử (Å) (Bán kính cộng hóa trị)	0,71	0,99	1,14	1,33
Bán kính nguyên tử trong tinh thể (Å)	–	1,07	1,19	1,36
Bán kính ion X^- (Å)	1,33	1,81	1,96	2,20
Bán kính ion X^{7+} (Å)	0,07	0,26	0,39	0,50
Khối lượng riêng dạng tinh thể (g/cm^3)[a]	–	2,04	4,07	4,93
Thế ion hóa I_1 (eV)	17,418	13,01	11,84	10,44

[a] Theo phương pháp Rơnghen

Phụ chú 69 . Từ giá trị khối lượng riêng thu được bằng thực nghiệm, có thể tính được số nguyên tử trong mỗi tế bào nguyên tố bằng cách tính như sau, ví dụ với clo :

Thể tích mỗi tế bào tinh thể = $(6,24.10^{-8}) \times (4,48.10^{-8}) \times (8,26.10^{-8}) = 230,9.10^{-24}$ (cm^3)

Khối lượng mỗi tế bào tinh thể = $(35,453 \times 0,166.10^{-23})$ x = $(5,885.10^{-23})$ x

(x là số nguyên tử clo trong mỗi tế bào)

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEM.QUYNHON

Từ bảng 32 : $d = [(5,885.10^{-23}.x)] : [230,9.10^{-24}] = 2,04\ g/cm^3$

$x = 8,045 \approx 8$ nguyên tử .

Vậy trong mỗi tế bào nguyên tố tinh thể clo có 8 nguyên tử .

(7) Thế ion hóa của các halogen đều khá cao (cao nhất là flo - sau He và Ne), ta hiểu tại sao flo không tồn tại dạng ion dương. Từ flo đến iot thế ion hóa giảm dần , tính dương điện tăng dần , đến iot có khả năng tạo ra ion I^+ tự do trong dung dịch các chất đã được biết như ICl , ICN , $IClO_4$, ICH_3COO và ion I^{3+} trong dung dịch IPO_3 , $I(CH_3COO)_3$.

5.2. Trạng thái thiên nhiên. Thành phần các đồng vị

(1) Trạng thái thiên nhiên

Là những nguyên tố có hoạt tính hóa học cao nên trong thiên nhiên các halogen chỉ tồn tại ở dạng hợp chất. Flo và clo có trữ lượng lớn hơn so với brom và iot như đã nêu ở bảng 1,4,5.

- *Flo* tồn tại chủ yếu ở dạng hợp chất canxi florua CaF_2 trong khoáng florit (còn gọi là flospar hay hoàng thạch); hợp chất $Ca_5(PO_4)_2F$ [tức là $3Ca_3(PO_4)_2.CaF_2$] trong khoáng flo-apatit; trong khoáng criolit Na_3AlF_6 ; trong men răng , và thành phần không thể thiếu của xương động vật ... Trong các khoáng của flo thì florit có ý nghĩa lớn đối với công nghiệp hóa chất.
- *Clo* tồn tại trong thiên nhiên với hàm lượng khá lớn, có trong nước biển, trong muối mỏ, trong các hồ nước mặn, trong khoáng xinvinit (NaCl.KCl); khoáng cacnalit ($KCl.MgCl_2.6H_2O$); trong dịch vị động vật dưới dạng HCl và trong máu dưới dạng NaCl ...
- *Brom* có hàm lượng ít hơn so với flo và clo , đều có trong nước biển, trong muối mỏ. Brom không tạo ra các khoáng riêng, hợp chất phổ biến trong thiên nhiên là muối các kim loại kiềm , là tạp chất có trong thành phần các khoáng chứa clo như xinvinit, cacnalit ...
- *Iot* có trong thành phần của muối kim loại kiềm và lẫn trong các khoáng của clo; có trong nước khoan mỏ dầu, trong các loại rong biển, rau cải biển (các loại rong này đã hấp thụ iot trong nước biển), iot có trong tuyến giáp trạng của người.

(2) Thành phần đồng vị

- *Flo* có 5 đồng vị đã biết là ${}^{17}_{9}F$, ${}^{18}_{9}F$, ${}^{19}_{9}F$, ${}^{20}_{9}F$, ${}^{21}_{9}F$. Trong thiên nhiên chỉ có đồng vị ${}^{19}_{9}F$ (100%), các đồng vị còn lại là đồng vị phóng xạ, bền hơn cả là ${}^{18}_{9}F$ với chu kỳ bán hủy 6732 giây.
- *Clo* có 18 đồng vị từ ${}^{32}_{17}Cl$ đến ${}^{39}_{17}Cl$. Hai đồng vị thiên nhiên là ${}^{35}_{17}Cl$ (chiếm 75,4%) và ${}^{37}_{17}Cl$ (chiếm 24,6%). Đồng vị ${}^{36}_{17}Cl$ là đồng vị phóng xạ β^- có chu kỳ bán hủy dài nhất $3,1.10^6$ năm.
- *Brom* có 16 đồng vị đã biết, các đồng vị thiên nhiên gồm ${}^{79}_{35}Br$ (50,52%) và ${}^{81}_{35}Br$ (49,48%); trong các đồng vị phóng xạ thì đồng vị ${}^{77}_{35}Br$ có chu kỳ bán hủy dài nhất là 2,38 ngày đêm.

WWW.LEACHEMICAL.COM.VN

- *Iot* có 21 đồng vị . Đồng vị thiên nhiên duy nhất là $^{127}_{53}I$ có thành phần 100%. Trong các đồng vị phóng xạ thì đồng vị $^{129}_{53}I$ là đồng vị có chụ kỳ bán hủy dài nhất 172.10^7 năm.
- *Atatin* không tồn tại trong thiên nhiên, đều là đồng vị phóng xạ nhân tạo ; đồng vị bền nhất là $^{210}_{85}At$ có chu kỳ bán hủy 0,345 ngày (8,3 giờ).

5.3. Phương pháp điều chế các halogen

Nguyên tắc chung điều chế các halogen là dùng chất oxi hóa mạnh hoặc dùng dòng điện để oxi hóa ion halogenua :

$$2X^- - 2e = X_2$$

(1) Điều chế flo

Vì *flo* là chất oxi hóa mạnh nhất trong tất cả các chất, nên trong công nghiệp hoặc trong phòng thí nghiệm chỉ dùng phương pháp điện phân chất dễ nóng chảy có thành phần KF.3HF (nóng chảy ở 60^0C) với catot bằng Cu và anot bằng Ni hoặc than chì. Sản phẩm thu được là F_2 ở anot và H_2 ở catot.

$$2HF \xrightarrow[(KF.3HF)]{\text{điện phân}} F_2\uparrow + H_2\uparrow$$

Phụ chú 70. 1/ Vì thế điện cực chuẩn của flo rất lớn nên không thể điều chế bằng phương pháp điện phân dung dịch muối trong nước như các halogen khác.

2/ ◦ Trong thực tiễn người ta dùng hỗn hợp có thành phần KF.2HF thêm một ít Li làm chất điện phân, quá trình thực hiện ở 100^0C trong bình điện phân bằng thép với catot bằng thép, anot bằng than chì.

◦ Mặc dù đa số kim loại đều bị flo ăn mòn ngay ở nhiệt độ thường, nhưng trong nhiều trường hợp khả năng đó bị hạn chế, do sản phẩm tạo thành giữa kim loại với flo tạo ra, bám chặt vào bề mặt kim loại, làm cho kim loại không thể tiếp tục tác dụng, chẳng hạn Cu, Ni , Mg có khả năng đó, nên Cu, Ni được dùng làm anot trong quá trình điều chế flo.

(2) Điều chế clo

◦ Trong *công nghiệp*, clo được điều chế bằng phương pháp điện phân dung dịch NaCl có màng bán thấm ngăn cách hai điện cực, với anot bằng than chì hoặc bằng titan mạ platin, và catot bằng sắt. Trên bề mặt anot xảy ra quá trình oxi hóa ion Cl^- và ở bề mặt catot xảy ra quá trình khử H_2O :

$$2Cl^- - 2e = Cl_2\uparrow$$

$$2H_2O + 2e = 2OH^- + H_2\uparrow$$

$$2NaCl + 2H_2O \xrightarrow{\text{điện phân màng ngăn}} 2NaOH + H_2\uparrow + Cl_2\uparrow$$

sản phẩm thu được là $NaOH + H_2 + Cl_2$.

◦ Khí Cl_2 cũng thu được trong quá trình điều chế Na khi điện phân NaCl nóng chảy (được thực hiện từ năm 1910) trong bình bằng thép với catot bằng sắt, anot bằng than chì có màng ngăn hai điện cực.

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEM.QUYNHON

Chất điện phân không phải NaCl tinh khiết, là [hỗn hợp gồm NaCl + 25%NaF + 12%KCl] để làm giảm nhiệt độ nóng chảy của NaCl từ 800^0C xuống 610^0C - 650^0C :

$$2NaCl \text{ nóng chảy} \xrightarrow{\text{điện phân}} 2Na + Cl_2\uparrow$$

- Trong *phòng thí nghiệm*, khí clo thường được điều chế bằng cách cho những chất oxi hóa mạnh như MnO_2 , $KMnO_4$, $KClO_3$ ... tác dụng với axit clohydric đặc :

+ $$MnO_2 + 4HCl \xrightarrow{\text{đun nóng}} MnCl_2 + Cl_2\uparrow + 2H_2O$$

Có thể thay thế bằng hỗn hợp gồm NaCl + MnO_2 + H_2SO_4 đặc rồi đun nóng :

$$2NaCl + MnO_2 + 3H_2SO_4 \text{ đặc} \xrightarrow{\text{đun nóng}} 2NaHSO_4 + MnSO_4 + 2H_2O + Cl_2\uparrow$$

+ Với $KMnO_4$ hoặc $KClO_3$:

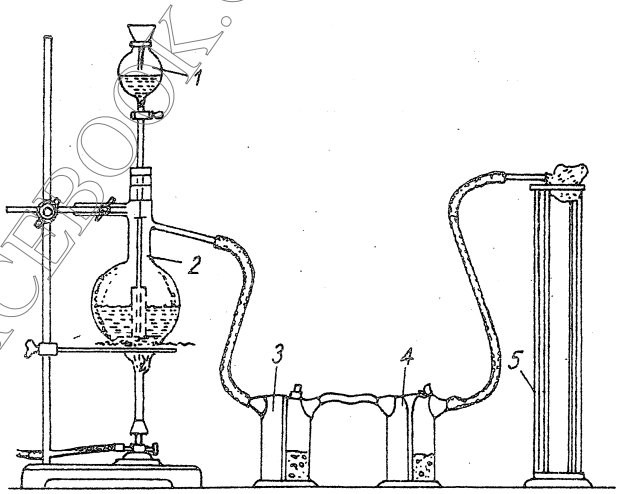
$$2KMnO_4 + 16HCl = 2MnCl_2 + 5Cl_2\uparrow + 2KCl + 8H_2O$$

$$KClO_3 + 6HCl = KCl + 3Cl_2\uparrow + 3H_2O$$

+ Tốt hơn cả là dùng kali dicromat $K_2Cr_2O_7$ tác dụng với HCl đặc :

$$K_2Cr_2O_7 + 14HCl = 2KCl + 2CrCl_3 + 3Cl_2\uparrow + 7H_2O$$

phản ứng này chỉ xảy ra khi đun nóng, nên khi cần thu khí Cl_2 thì đun nóng, không cần thì ngừng đun. Dụng cụ điều chế bằng phương pháp này được mô tả trên hình 39.



Hình 39 . **Dụng cụ điều chế khí Cl_2 bằng phương pháp cho HCl đặc tác dụng với $K_2Cr_2O_7$**

1. Phễu giọt đựng dung dịch HCl đặc. 2. Bình đựng $K_2Cr_2O_7$. 3. Bình rửa khí với H_2O để hấp thụ khí hidro clorua dư . 4. Bình làm khô khí với H_2SO_4 đặc . 5. Ống thu khí Cl_2.

+ Cho HCl loãng tác dụng với bột tẩy (clorua vôi) :

$$Ca(OCl)_2 + 4HCl = CaCl_2 + 2Cl_2\uparrow + 2H_2O$$

WWW.FACEBOOK.COM/DYHEM.QUYNHON

- Có thể dùng các chất oxi hóa khác như Pb_3O_4 , PbO_2 , HNO_3 đặc để oxi hóa HCl :

$$Pb_3O_4 + 8HCl = 3PbCl_2 + 4H_2O + Cl_2\uparrow$$
$$PbO_2 + 4HCl = PbCl_2 + 2H_2O + Cl_2\uparrow$$
$$HNO_3 + 3HCl = NOCl + 2H_2O + Cl_2\uparrow$$

Phụ chú 71 . Hỗn hợp gồm 4 thể tích HCl đặc và 1 thể tích HNO_3 đặc gọi là hỗn hợp ***nước cường thủy*** , hỗn hợp này tạo ra clo và ***nitrozyl clorua*** ẩm, có khả năng hòa tan được nhiều kim loại như Au, Pt, những kim loại này không có khả năng tan trong các axit thành phần. Hỗn hợp đó cũng hòa tan được những chất khó tan như Ni , HgS tạo ra muối clorua tan.

- Người ta cũng dùng O_2 của không khí để oxi hóa HCl với chất xúc tác thích hợp. Khi đun nóng hỗn hợp gồm 4 thể tích không khí với 1 thể tích hidro clorua đến 400°C trong ống bằng sắt có chứa bột $CuCl_2$ làm xúc tác :

$$4HCl + O_2 \xrightarrow{CuCl_2\ ;\ 400^0C} 2H_2O + 2Cl_2\uparrow$$

Cơ chế phản ứng như sau :

$$2CuCl_2 = Cu_2Cl_2 + Cl_2\uparrow$$
$$Cu_2Cl_2 + [O] = Cu_2OCl_2$$
$$Cu_2OCl_2 + 2HCl = 2CuCl_2 + H_2O$$

Phương pháp này không dùng điều chế Cl_2 trong phòng thí nghiệm , được dùng trong công nghiệp điều chế bột tẩy tại chỗ.

- Nhiệt phân một số muối clorua chẳng hạn muối của Au, Pt tạo ra Cl_2 tinh khiết:

$$PtCl_4 \xrightarrow{\text{nhiệt phân}} Pt + 2Cl_2\uparrow$$

$$2AuCl_3 \xrightarrow{\text{nhiệt phân}} 2Au + 3Cl_2\uparrow$$

$MgCl_2$ cũng bị phân hủy khi nung nóng mạnh trong không khí :

$$2MgCl_2 + O_2 \xrightarrow{\text{nung}} 2MgO + 2Cl_2\uparrow$$

Phản ứng này không dùng trong phạm vi kỹ thuật.

- Có thể điều chế Cl_2 bằng phương pháp điện phân dung dịch HCl :

$$2HCl \xrightarrow{\text{điện phân}} H_2\uparrow + Cl_2\uparrow$$

Tuy nhiên Cl_2 là khí duy nhất thu được ở anot khi điện phân dung dịch HCl đặc. Còn khi điện phân dung dịch muối ăn với anot bằng than chì thì tùy theo nồng độ ion Cl^- mà sản phẩm thu được là ($Cl_2 + O_2$) do hai quá trình :

$$2Cl^- - 2e = Cl_2\uparrow$$
$$2H_2O - 4e = 4H^+ + O_2\uparrow$$

liên quan đến hiện tượng quá thế (quá điện áp) trên bề mặt anot.

– Oxi có quá thế cao trên bề mặt anot than chì , nên muốn thế phân hủy của clo thấp nhất thì dung dịch muối ăn phải có nồng độ là 6M lúc đó chỉ có khí Cl_2 thoát ra.

WWW.HOCBOCOMDEYEN.QUYNHON

– Nếu nồng độ ion Cl^- thấp hơn 1M thì sản phẩm thu được ở anot chủ yếu là O_2, vì vậy khi thêm kiềm khí thoát ra chỉ là O_2.

– Nếu nồng độ ion Cl^- bé hơn 6M thì ở anot thu được hỗn hợp gồm O_2 và Cl_2.

(3) Điều chế brom

Trong công nghiệp cũng như trong phòng thí nghiệm, ***brom*** được điều chế bằng phương pháp dùng Cl_2 (chất oxi hóa) đẩy Br_2 khỏi dung dịch muối bromua (chất khử).

◦ Nguồn nguyên liệu chính để sản xuất Br_2 trong công nghiệp là nước biển hoặc nước hồ muối sau khi đã làm giàu NaBr và đã axit hóa bằng H_2SO_4 , cho tác dụng với Cl_2 :

$$2NaBr + Cl_2 = 2NaCl + Br_2$$

sau đó chưng cất thu được Br_2 sạch.

◦ Trong phòng thí nghiệm dùng chất oxi hóa mạnh như MnO_2, $KMnO_4$, $KClO_3$ $K_2Cr_2O_7$... tác dụng với axit bromhydric đặc :

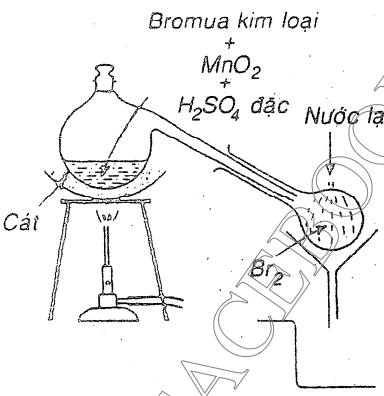
$$MnO_2 + 4HBr = MnBr_2 + Br_2 + 2H_2O$$

$$2KMnO_4 + 16HBr = 2MnBr_2 + 5Br_2 + 2KBr + 8H_2O$$

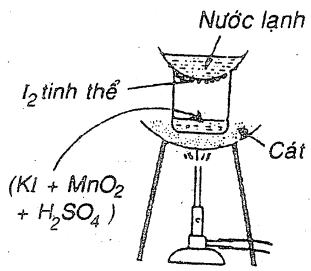
$$KClO_3 + 6HBr = KCl + 3Br_2 + 3H_2O$$

Thực tế thường đun nóng hỗn hợp gồm NaBr + MnO_2 + H_2SO_4 đặc trong bình cổ cong (hình 40) :

$$2NaBr + MnO_2 + 2H_2SO_4 = Na_2SO_4 + MnSO_4 + Br_2 + 2H_2O$$



Hình 40. Điều chế Br_2 trong phòng thí nghiệm



Hình 41. Điều chế I_2 trong phòng thí nghiệm

4. Điều chế iot

Nguồn nguyên liệu chính để điều chế *iot* trong công nghiệp là ***nước khoan*** dầu mỏ và rong biển.

◦ Trong nước khoan có chứa một lượng khá lớn các muối gồm các cation K^+, Na^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Fe^{2+} và các anion Cl^- , Br^- , I^- , HCO_3^- , SO_4^{2-} , SO_3^{2-} . Qua quá trình xử lý, nước khoan thu được giàu ion I^- , cho Cl_2 tác dụng với với lượng đã tính trước :

$$Cl_2 + 2I^- = 2Cl^- + I_2$$

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEMQUYNHON

Phụ chú 72. ***Nước khoan*** là loại nước có lẫn trong dầu mỏ tồn tại ở dạng nhũ tương. Nguyên nhân dẫn đến sự có mặt của nước trong dầu là do nước tạo ra từ khi hình thành dầu khí và cũng do nước thấm từ trên mặt đất xuống các mỏ dầu.

- Đốt rong biển thành tro, ngâm tro vào nước, một phần lớn muối clorua, muối sunfat sẽ kết tủa, lọc tách chất rắn, nước cái còn lại có chứa muối iotua, cho dung dịch này tác dụng với khí Cl_2 hoặc hỗn hợp $MnO_2 + H_2SO_4$, thu được iot.

- Trong phòng thí nghiệm, cũng điều chế iot bằng cách cho các chất oxi hóa như MnO_2 , $KMnO_4$, $KClO_3$, $KBrO_3$, $FeCl_3$, $CuSO_4$ tác dụng với axit iothydric HI :

$$KBrO_3 + 6HI = KBr + 3I_2 + 3H_2O$$
$$2FeCl_3 + 2HI = 2FeCl_2 + 2HCl + I_2$$
$$2CuSO_4 + 4HI = 2CuI\downarrow + 2H_2SO_4 + I_2$$

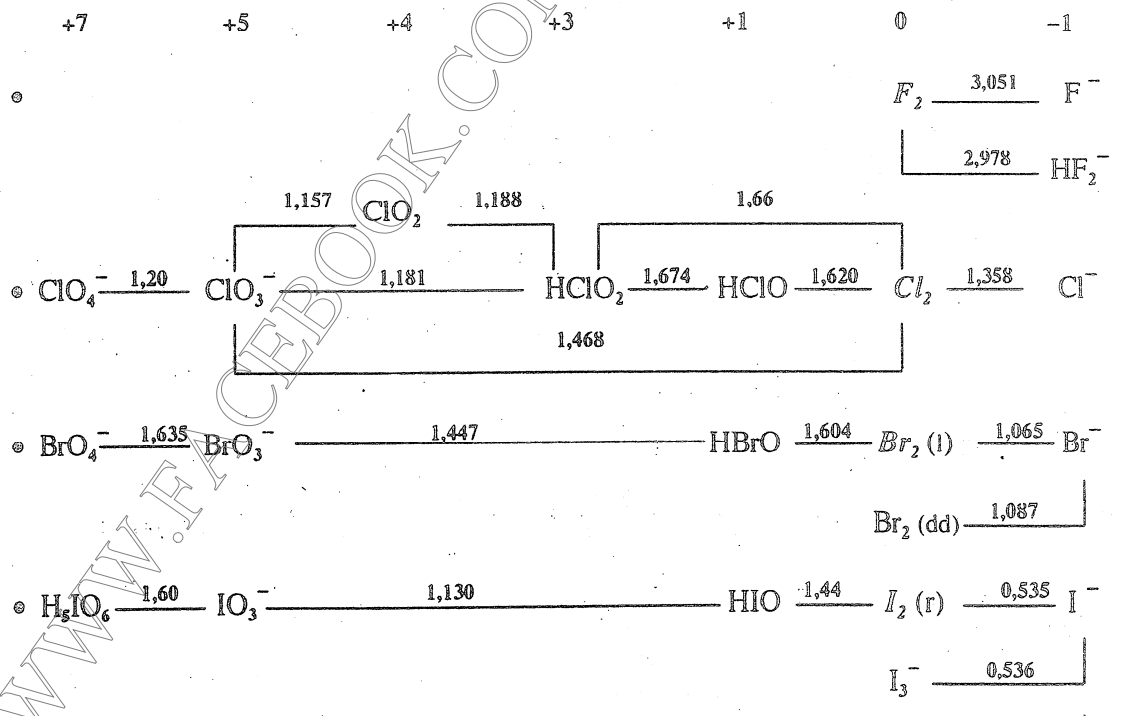
đun nóng dung dịch, thu được iot thăng hoa hơi màu tím , kết tinh bằng dụng cụ làm lạnh (hình 41).

5.4. *Thế oxi hóa – khử chuẩn các halogen*

Trong dung dịch nước, thế điện cực chuẩn các halogen trong môi trường axit và môi trường kiềm được dẫn ra ở bảng 35 , 36.

Bảng 35

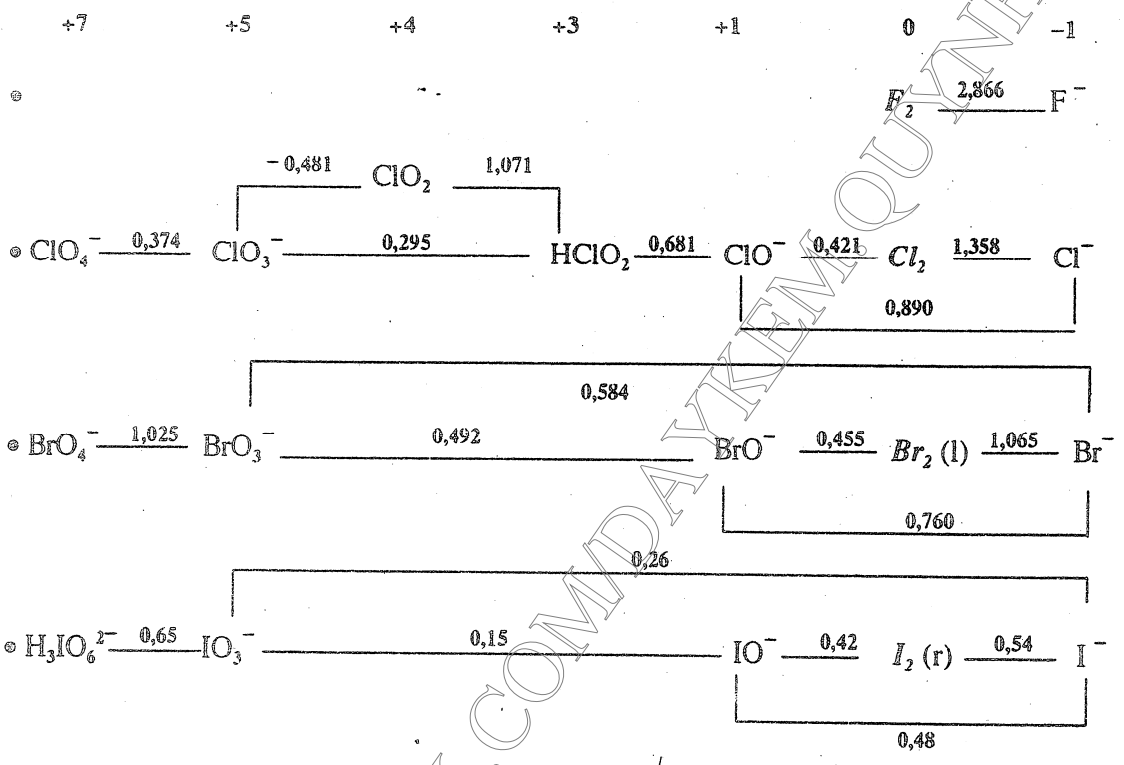
Thế oxi hóa – khử chuẩn các halogen trong môi trường axit



WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEMQUYNHON

Bảng 36

Thế oxi hóa – khử chuẩn các halogen trong môi trường kiềm



Phụ chú 73 . Trong sơ đồ thế điện cực nêu trên đây , mỗi gạch ngang chỉ một phương trình phản ứng điện cực, phía phải là dạng khử, phía trái là dạng oxi hóa, trên mỗi gạch ngang ghi giá trị thế điện cực chuẩn của phản ứng đó :

Oxh —E°V→ Khử ví dụ ClO_4^- —1,2V→ ClO_3^- .

nghĩa là : ClO_4^- (dd) + $2H^+$ (dd) + 2e = ClO_3^- (dd) + H_2O (l) $E^0 = 1,2V$

Phụ chú 74. ◦ Trên sơ đồ , một hợp chất có mức oxi hóa trung gian sẽ không bền, nếu giá trị thế điện cực ghi ở phía phải cao hơn giá trị ghi ở phía trái, thì chất đó sẽ tự phân hủy thành hai chất bên cạnh. Ví dụ :

ClO_3^- —1,181→ $HClO_2$ —1,674→ HClO

BrO_3^- —1,447→ HBrO —1,604→ Br_2

sẽ có phản ứng phân hủy sau :

$$2HClO_2 = HClO + HClO_3$$

$$5HBrO = 2Br_2 + HBrO_3 + 2H_2O$$

◦ Nếu giá trị thế điện cực ghi phía phải thấp hơn giá trị ghi bên trái thì các tiểu phân ở hai bên sẽ hóa hợp với nhau tạo ra tiểu phân ở giữa . Ví dụ :

HClO —1,630→ Cl_2 —1,358→ Cl^-

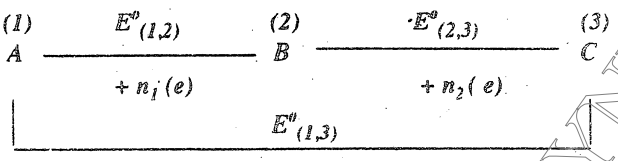
sẽ có phản ứng : $HClO + HCl = Cl_2 + H_2O$

WWW.FAEBOOK.COM/DAYKEMQUYNHON

Phụ chú 75. Từ sơ đồ có thể tính được giá trị thế điện cực khác chưa biết theo sơ đồ sau :

$$\underset{(1)}{A} \xrightarrow[+\,n_1(e)]{E^0_{(1,2)}} \underset{(2)}{B} \xrightarrow[+\,n_2(e)]{E^0_{(2,3)}} \underset{(3)}{C}$$

$$\underbrace{\qquad\qquad\qquad\qquad}_{E^0_{(1,3)}}$$

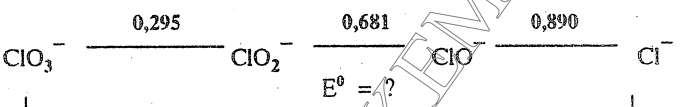


$$E^0_{(1,2)} = \frac{n_1 E^0_{(1,2)} + n_2 E^0_{(2,3)}}{(n_1 + n_2)}$$

Ví dụ : Tính E^0 của quá trình khử ion ClO_3^- đến ion Cl^- trong môi trường kiềm :

$$ClO_3^- \xrightarrow{0,295} ClO_2^- \xrightarrow{0,681} ClO^- \xrightarrow{0,890} Cl^-$$

$$E^0 = ?$$



$$E^0 = \frac{[(2.0,295) + 2.0,681 + (2.0,890]}{(2+2+2)} = 0,622$$

Tức là quá trình : $ClO_3^- + 3H_2O + 6e = Cl^- + 6OH^-$ $E^0 = 0,622V$

5.5. *Tính chất lý học và ứng dụng của các halogen*

(1) *Tính chất lý học của các halogen*

- Một số tính chất lý học các halogen dẫn ra ở bảng 33.

Bảng 33

Một số tính chất lý học các halogen

Tính chất	Flo	Clo	Brom	Iot	Atatin
Công thức	F_2	Cl_2	Br_2	I_2	At_2
Nhiệt độ nóng chảy (^0C)	−223	−102,4	−7,3	+113,7	+411
Nhiệt độ sôi (^0C)	−223	−34	+58,8	+184,5	+299
Nhiệt độ tới hạn (^0C)	–	144	341	512	–
Áp suất tới hạn (^0C)	–	76,1	102	–	–
Độ dài liên kết d(X ↔ X) (Å)	1,42	2,00	2,29	2,67	–
Năng lượng liên kết (kJ/mol)	159	239	199	150,7	117
Nhiệt hidrat hóa của ion X^-(kJ/mol)	535	405	385	359	–
Ái lực electron (eV) X + e = X^-	3,58	3,76	3,54	3,29	2,20
Thế điện cực chuẩn (V) $X_2 + 2e = 2X^-$	2,87	1,36	1,07	0,54	–

- Ở điều kiện thường, *flo* là khí màu vàng nhạt, có mùi khó chịu, rất độc ! Nặng gấp 1,3 lần so với không khí. Nhiệt độ thấp hơn −187,9^{0}C chuyển sang trạng thái lỏng màu

WWW.PACEBOOK.COM/DAYKEMQUYNHON

vàng tươi, khối lượng riêng là 1,108 gam/cm^3, có chỉ số khúc xạ tương đối cao. Không xác định được độ tan vì các dung môi đều bị flo phá hủy.

◦ *Clo* là chất khí màu vàng lục, có mùi sốc và độc. Nặng gấp 2,5 lần so với không khí. Dễ hóa lỏng khi tăng áp suất (áp suất hơi của clo ở 20^{0}C là 6,6 atm), vì vậy dễ tích trữ clo lỏng trong các bình thép mặc dù hóa lỏng ở –34^{0}C.

– Clo là chất không phân cực nên ít tan trong nước, một thể tích nước hòa tan được hai thể tích khí clo ở điều kiện thường. Khi làm lạnh, từ dung dịch trong nước tách ra dạng tinh thể hidrat hóa màu vàng, thuộc loại ***hợp chất clatrat*** có thành phần $Cl_2.6H_2O$, $Cl_2.8H_2O$.

–Trong phân tử các clatrat nêu trên, các phân tử Cl_2 đã thâm nhập vào trong các khoảng trống giữa các phân tử nước ở trạng thái rắn, nên còn gọi là loại ***hợp chất bao.***

◦ *Brom* là chất lỏng có màu nâu đỏ thẩm, khối lượng riêng 3,187 gam/cm^3 (0^{0}C) Dễ tạo ra hơi màu nâu đỏ. Dưới nhiệt độ –7,3^{0}C, brom hóa rắn tạo ra tinh thể màu nâu có vẻ sáng kim loại yếu. Brom ít tan trong nước, khoảng 3,5 gam trong 1 lít nước.

◦ *Iot* là chất rắn có vẻ sáng kim loại, màu tím đen, khối lượng riêng 4,93 gam / cm^3. Tan ít trong nước, một lít nước hòa tan khoảng 0,3 gam iot.

– Mặc dù nhiệt độ sôi 184,5^{0}C nhưng iot có áp suất hơi rất lớn nên ở điều kiện thường có khả năng bay hơi rõ rệt, nhất là khi đun nóng nhanh iot thăng hoa mà không nóng chảy. Hơi iot có màu tím và hóa rắn khi làm lạnh.

– Điểm ba trên giản đồ trạng thái của iot ứng với nhiệt độ 116^{0}C và áp suất 90 mmHg, tại đó cả ba trạng thái của iot đều cùng tồn tại, vì vậy muốn tạo ra iot lỏng cần phải có điều kiện như thế nào đó để áp suất hơi riêng của iot phải cao hơn 90 mmHg.

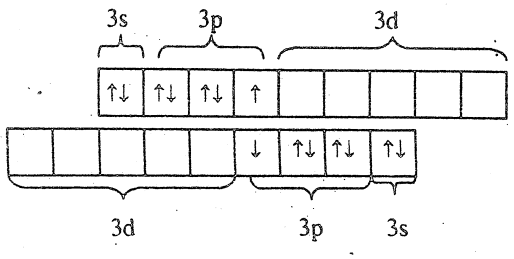
– Iot lỏng cũng có khả năng phân ly theo phương trình $I_2 \rightleftharpoons I^+ + I^-$ nhưng rất bé với $K = 10^{-42}$.

◦ Phân tử các halogen gồm hai nguyên tử đã được phương pháp obitan phân tử mô tả như sau :

$$(\sigma_s^{lk})^2.(\sigma_s^{plk})^2.(\sigma_{p_x}^{lk})^2.(\pi_{p_{y,z}}^{lk})^4.(\pi_{p_{y,z}}^{plk})^4$$

nghĩa là hai nguyên tử halogen đã liên kết với nhau bằng một liên kết σ (σ_{p_x}). Từ cấu hình đó cho thấy số electron liên kết nhiều hơn số electron phản liên kết nên phân tử các halogen đều bền vững.

◦ Ngoài liên kết σ, trong phân tử Cl_2 , Br_2 , I_2 còn có một phần liên kết π tạo ra bởi sự xen phủ của các obitan d. Liên kết π được hình thành đó là liên kết "cho-nhận" ($\pi_{p \to d}$) gây ra bởi cặp electron tự do của một nguyên tử này và obitan d còn bỏ trống của nguyên tử kia :



WWW.LIBOOK.COM.VN

Sự hình thành một phần liên kết π đã làm cho phân tử các halogen bền rõ rệt, flo không có khả năng tạo ra liên kết $\pi_{p \to d}$, nên phân tử F_2 có năng lượng liên kết bé hơn phân tử Cl_2 Từ clo đến iot bán kính nguyên tử tăng, độ dài liên kết tăng nên năng lượng liên kết giảm.

- Chính vì năng lượng liên kết giảm dần nên độ bền nhiệt tăng dần từ F_2 đến Cl_2 sau đó giảm dần từ Cl_2 đến I_2.

Bảng 34

Độ bền nhiệt các halogen

Nhiệt phân hủy	F_2	Cl_2	Br_2	I_2
Bắt đầu phân hủy ở nhiệt độ (^{0}C)	450	800	600	400
Độ phân hủy (%) : ở 700^{0}C	4,3	0,035	0,23	2,8
ở 1700^{0}C	98,9	37	72,4	89,5

- Ở trạng thái rắn và lỏng, các phân tử halogen liên kết với nhau bằng lực Van de Van. Từ flo đến iot kích thước phân tử tăng dần, nên khả năng bị cực hóa cũng tăng lên, vì vậy nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ sôi tăng dần từ flo đến iot, và cũng vì vậy ở điều kiện thường flo ở trạng thái khí có màu vàng nhạt, nhưng đến iot là chất rắn có màu tím đen và có ánh kim.

- Do phân tử không cực nên các halogen đều ít tan trong nước, và khi làm lạnh các halogen đều tách ra dạng tinh thể clatrat như trong trường hợp của clo. Cũng do phân tử không phân cực nên các halogen tan nhiều trong các dung môi như rượu, ete, benzen, cacbon disunfua (CS_2).

- Nếu dung môi mà phân tử không chứa oxi, dung dịch iot vẫn có màu tím là màu của phân tử I_2, chứng tỏ không có sự solvat hóa các phân tử iot đã tan, nhưng nếu dung môi mà phân tử có chứa oxi thì dung dịch iot lại có màu nâu, chứng tỏ có sự solvat hóa mạnh các phân tử I_2, mầu nâu là màu của dạng solvat hóa.

Khi cho dung dịch halogen trong nước tiếp xúc với dung môi hữu cơ, một phần lớn halogen đã hòa tan trong nước sẽ chuyển vào dung môi, nhưng không chuyển hoàn toàn vì lúc đó halogen được phân bố giữa dung môi hữu cơ và nước theo một tỷ lệ xác định.

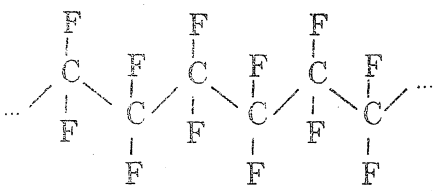
- Trong dung dịch tinh bột, iot tạo ra dung dịch màu xanh đen, nhưng không có phản ứng giữa tinh bột với iot, mầu xanh đen xuất hiện do các phân tử I_2 tập trung vào trong các vòng xoắn của mạch tinh bột, khi đun nóng mạch tinh bột duỗi ra nên màu xanh đen lại biến mất.

- Trong các dung dịch chứa ion I^-, iot tan nhiều hơn tạo ra dung dịch không màu chứa ion phức I_3^- :

$$I_2 + I^- \rightleftharpoons I_3^-$$

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEM.QUYNHON

(2) Ứng dụng của các halogen



Hình 42 . Cấu trúc của polime teflon

- *Flo* tự do ít được sử dụng. Được dùng sản xuất một số polime như teflon (poli-florocacbon) chịu được nhiệt độ cao và bền đối với hóa chất.
Dùng sản xuất chất lỏng freon-11 ($CFCl_3$) và freon-12 (CF_2Cl_2) dùng trong các máy làm lạnh; sản xuất các loại dầu bôi trơn ...

- *Clo* là nguyên tố được sử dụng nhiều nhất trong thực tế. Một lượng rất lớn clo được dùng trong công nghiệp tẩy trắng giấy, vải sợi do clo đã oxi hóa phân tử các chất mầu; dùng sản xuất nước giaven, clorua vôi làm chất sát trùng, tẩy uế ... Dùng sản xuất axit HCl, tổng hợp các chất hữu cơ như vinyl clorua $CH_2=CH-Cl$, PVC $(-CH_2-CHCl-)_n$ ...

- Brom được dùng để điều chế một số dẫn xuất chứa brom trong hóa học hữu cơ, dùng trong công nghiệp nhuộm, công nghiệp dược phẩm; brom cũng được dùng chế tạo những chất phụ gia để năng cao chất lượng của étxăng động cơ. Lượng khá lớn được dùng để sản xuất AgBr trong công nghiệp chế tạo phim ảnh.
Vì rằng hệ thần kinh trung ương rất nhạy cảm với tác dụng của muối bromua nên KBr được dùng trong y khoa làm thuốc an thần khi bị kích thích mạnh.

- Iot được dùng để chế cồn iot (dung dịch 5% iot trong rượu) làm thuốc sát trùng vết thương ; dùng điều chế một số dược phẩm khác. Trong cơ thể người , iot tích tụ chủ yếu ở tuyến giáp trạng.Thiếu iot là nguyên nhân gây ra bệnh bướu cổ. Những địa phương xa biển, không khí, nước uống, thức ăn đều thiếu iot, trong thực phẩm hàng ngày, hành và cá biển có chứa nhiều iot nhất, hiện nay trong công nghiệp thực phẩm chế biến muối iot để đề phòng căn bệnh nêu trên.

5.6. Tính chất hóa học các halogen

(1) Nhận xét chung

- Các halogen đều là những phi kim điển hình, ái lực electron và độ âm điện đều khá cao :

	Flo	Clo	Brom	Iot	Atatin
Ái lực electron (eV)	3,58	3,76	3,54	3,29	2,20
Độ âm điện	4,0	3,0	2,9	2,5	–

Từ flo đến clo ái lực electron tăng sau đó giảm dần từ clo đến iot.

WWW.FACEBOOK.COM/DA.KEM.QUYNHON

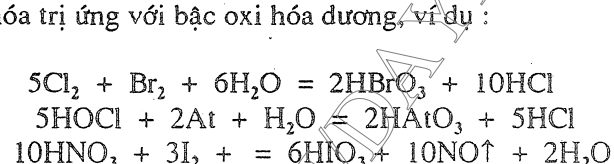
- Do có cấu hình electron ở lớp ngoài cùng của nguyên tử là ns^2np^5 nên các halogen đều là những nguyên tố có *tính oxi hóa mạnh* :

$$ns^2np^5 \xrightarrow{+1e} ns^2np^6$$

nhưng giá trị về độ âm điện và thế điện cực lại tăng dần, nên tính oxi hóa giảm dần từ flo đền iot.

- Trong các halogen, flo có tính oxi hóa mạnh nhất, mặc dù có ái lực electron thấp hơn clo, nhưng vì năng lượng liên kết của flo (159 kJ/mol) thấp hơn clo (239 kJ/mol), flo dễ bị phân ly hơn thành nguyên tử ($F_2 \rightarrow 2F$) so với clo nên khả năng phản ứng cao hơn, hoạt tính hóa học cao hơn clo.

- Ngoài khả năng thu thêm electron để thể hiện tính oxi hóa, các halogen còn có khả năng mất một số electron để thể hiện ***tính khử***, tính khử tăng dần từ Cl đến At hình thành các hợp chất cộng hóa trị ứng với bậc oxi hóa dương, ví dụ :



$$5Cl_2 + Br_2 + 6H_2O = 2HBrO_3 + 10HCl$$
$$5HOCl + 2At + H_2O = 2HAtO_3 + 5HCl$$
$$10HNO_3 + 3I_2 + = 6HIO_3 + 10NO\uparrow + 2H_2O$$

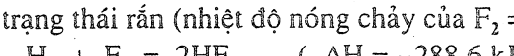
flo không có khả năng này, còn iot thể hiện rõ rệt nhất đến mức có khả năng tạo ra ion I^+ và I^{3+} trong dung dịch muối như các axetat ICH_3COO và $I(CH_3COO)_3$ ...

(2) *Tính chất hóa học của flo*

Flo là nguyên tố có tính oxi hóa mạnh đồng thời có hoạt tính hóa học cao, nên phản ứng trực tiếp với hầu hết các nguyên tố kim loại và phi kim ở ngay nhiệt độ thường; flo cũng phản ứng với nhiều hợp chất và phá hủy chúng tạo ra các florua khác nhau.

Phản ứng với hidro

Phản ứng xẩy ra ngay trong bóng tối ở nhiệt độ rất thấp -252^0C (nhiệt độ nóng chảy của H_2) và ở tại nhiệt độ đó F_2 ở trạng thái rắn (nhiệt độ nóng chảy của $F_2 = -219,6^0C$) :

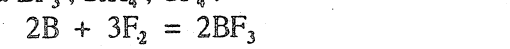


$$H_2 + F_2 = 2HF \qquad (\Delta H = -288,6 \text{ kJ/mol})$$

Phản ứng với các phi kim khác

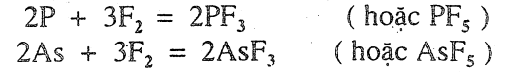
Hóa hợp trực tiếp với hầu hết các phi kim (trừ N , He , Ne , Ar) tạo ra hợp chất cộng hóa trị ứng với bậc oxi hóa cao của nguyên tố phi kim đó :

- Với B , Si , C tạo ra BF_3 , SiH_4 , CF_4 :



$$2B + 3F_2 = 2BF_3$$
$$Si + 2F_2 = SiF_4$$

- Với P , As tạo ra triflorua, nếu flo dư còn tạo ra pentaflorua :



$$2P + 3F_2 = 2PF_3 \qquad (\text{hoặc } PF_5)$$
$$2As + 3F_2 = 2AsF_3 \qquad (\text{hoặc } AsF_5)$$

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEM.QUYNHON

- Với S, Se, Te tạo ra hexaflorua :

$$S + 3F_2 = SF_6$$
$$Se + 3F_2 = SeF_6$$
$$Te + 3F_2 = TeF_6$$

- Flo phản ứng trực tiếp với O_2 trong không khí lỏng tạo ra flo dioxit:

$$O_2 + F_2 = O_2F_2$$

- Với các halogen khá, trong điều kiện đặc biệt có thể phản ứng với flo :
  - Với clo tạo ra ClF , ClF_3 :

$$Cl_2 + F_2 \xrightarrow{250^0C} 2ClF$$

$$Cl_2 + 3F_2 \text{ dư} \xrightarrow{280^0C} 2ClF_3$$

  - Với brom tạo ra BrF , BrF_5 và với I_2 tạo ra IF_5 , IF_7 .

Các hợp chất trên đều có tính oxi hóa, được dùng làm chất flo hóa.

- Với xenon tạo ra XeF_2 , XeF_4 , XeF_5 ; còn KrF_2 , KrF_4 có thể tạo ra trực tiếp từ F_2 và Xe nhưng đều không bền .

Phản ứng với các kim loại

- Các kim loại kiềm, kiềm thổ phản ứng mãnh liệt với flo ở ngay nhiệt độ thường:

$$2M + F_2 = 2MF$$
$$M + F_2 = MF_2$$

- Các kim loại Al , Zn , Cr , Ni , Sn , Pb , Ag phản ứng với F_2 khi đun nóng.
- Các kim loại Cu, Au và kim loại họ platin phản ứng với F_2 khi nung ở nhiệt độ cao.

Sản phẩm tạo thành là muối florua kim loại ứng với bậc oxi hóa cao của kim loại đó, khi hợp chất florua tạo thành khá bền trong điều kiện đã cho, ví dụ :

$$2Fe + 3F_2 = 2FeF_3$$

Một số kim loại có phản ứng bề mặt khi tác dụng với F_2, chẳng hạn Cu, Ni đã tạo ra lớp CuF_2 , NiF_2 rắn chắc che phủ bề mặt kim loại, nên không bị F_2 tiếp tục ăn mòn .

Phản ứng hoán vị

Flo có khả năng dời chỗ các halogen khác khỏi các hợp chất ion hoặc hợp chất cộng hóa trị, với KCl rắn ở nhiệt độ thấp tạo ra Cl_2 ; KBr tạo ra BrF_3 , KI tạo ra IF_5 :

$$F_2 + 2KCl(\text{rắn}) = Cl_2 + 2KF$$
$$4F_2 + 2KBr = 2BrF_3 + 2KF$$
$$6F_2 + 2KI = 2IF_5 + 2KF$$

Flo dời chỗ clo khỏi tetraclometan :

$$2F_2 + CCl_4 = CF_4 + 2Cl_2$$

Phản ứng với các hợp chất hidrua

- Metan phản ứng với F_2 lỏng tạo ra CF_4 và HF :

$$CH_4 + 4F_2 = CF_4 + 4HF$$

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEM.QUYNHON

- Flo khí tác dụng với amoniac tạo ra N_2 và nitơ triflorua :

$$3NH_3 + 6F_2 = N_2 + NF_3 + 9HF$$

- Hidro sunfua cháy trong khí flo tạo ra SF_6 và HF :

$$H_2S + 4F_2 = SF_6 + 2HF$$

Phản ứng với nước

- Phản ứng rất mạnh với nước, trong không khí ẩm tạo ra HF và O_2 :

$$2F_2 + 2H_2O = 4HF + O_2$$

- Với nước lỏng tạo ra hỗn hợp gồm O_2 , O_3 và cả H_2O_2 :

$$3F_2 + 3H_2O = 6HF + O_3$$
$$F_2 + 2H_2O = 2HF + H_2O_2$$

Phản ứng với các dung dịch kiềm

Khác với các halogen khác, khi flo tác dụng với dung dịch kiềm tùy theo nồng độ của kiềm cho những sản phẩm khác nhau.

- Khi phản ứng với dung dịch kiềm loãng (ví dụ NaOH 2%) tạo ra oxi diflorua và florua :

$$2F_2 + 2NaOH\ (2\%) = OF_2 + 2NaF + H_2O$$

- Với dung dịch kiềm đặc tạo ra O_2 :

$$2F_2 + 4NaOH\ (\text{đặc}) = O_2 + 4NaF + 2H_2O$$

Phản ứng với các hợp chất của kim loại

Vì có tính oxi hóa mạnh nên flo oxi hóa được nhiều chất có bậc oxi hóa thấp thành chất có bậc oxi hóa cao như :

- Oxi hóa ion clorat ClO_3^- thành ion peclorat ClO_4^- .
- Oxi hóa ion iodat IO_3^- thành ion peiodat IO_4^- .
- Oxi hóa ion hidrosunfat HSO_4^- thành ion peoxidisunfat $S_2O_8^{2-}$.
- Oxi hóa ion Cr(III) thành ion dicromat $Cr_2O_7^{2-}$.

(3) Tính chất hóa học của Cl_2 , Br_2 , I_2

Vì ái lực electron giảm dần nên khả năng phản ứng giảm dần từ Cl_2 đến I_2 .

Phản ứng với hidro

- Khi chiếu tia tử ngoại (ánh sáng Mg cháy) hoặc ánh sáng ban ngày, Cl_2 hóa hợp mạnh với H_2 gây hiện tượng nổ :

$$H_2 + Cl_2 = 2HCl \qquad \Delta H^0 = -92{,}3\ kJ/mol$$

- Với Br_2 phải có xúc tác , đun nóng ở 200-300^{0}C :

$$H_2 + Br_2 = 2HBr \qquad \Delta H^0 = -35{,}98\ kJ/mol$$

- Với I_2 phản ứng xảy ra khó khăn hơn, phải đun nóng ở 400^{0}C, có xúc tác là Pt, phản ứng thuận nghịch :

$$H_2 + I_2 = 2HI \qquad \Delta H^0 = +25{,}9\ kJ/mol$$

WWW.ACEBOOK.COM/DAYKEM.QUYNHON

Phản ứng với các phi kim khác

- Cả ba nguyên tố clo, brom, iot đều không phản ứng trực tiếp với C , N_2 , O_2.
- Với B cần phải đun nóng :

$$2B + 3Cl_2 = 2BCl_3 \quad (\text{chất lỏng})$$
$$2B + 3Br_2 = 2BBr_3 \quad (\text{chất lỏng})$$
$$B + I_2 \rightarrow \text{không phản ứng .}$$

- Với silic :

$$\left.\begin{matrix} Cl_2 \\ Br_2 \\ I_2 \end{matrix}\right\} + Si \xrightarrow{\text{nung nóng}} \begin{matrix} SiCl_4 \ (\text{chất lỏng}) \\ SiBr_3 \ (\text{chất lỏng}) \\ SiI_4 \ (\text{chất rắn}) \end{matrix}$$

- Với photpho :

Đều có khả năng phản ứng trực tiếp với Cl_2 , Br_2 , I_2 tạo ra các hợp chất PX_3 và PX_5 phản ứng với photpho trắng nhanh hơn photpho đỏ :

$$P_4 + 6Cl_2 = 4PCl_3 \quad (\text{chất lỏng})$$
$$PCl_3 + Cl_2 = PCl_5 \quad (\text{chất rắn})$$

Brom cũng có phản ứng xảy ra tương tự nhưng khó khăn hơn :

$$P_4 + 6Br_2 = 4PBr_3 \quad (\text{chất lỏng})$$
$$PBr_3 + Br_2 = PBr_5 \quad (\text{chất rắn})$$

Iot phản ứng với photpho chỉ tạo ra PI_3 và phải dùng photpho trắng và I_2 rắn :

$$P_4 + 6I_2 = 4PI_3$$

- Lưu huỳnh không hóa hợp với iot, nhưng khi đun nóng với clo và brom tạo ra monohalogenua hoặc disunfu dihalogenua :

$$2S + Cl_2 = 2SCl \quad (SBr)$$
$$2S + Br_2 = S_2Br_2 \quad (S_2Cl_2)$$

Phản ứng với kim loại

Hầu hết các kim loại đều hóa hợp với các halogen tạo ra halogenua ion hoặc halogenua cộng hóa trị. Với clo phản ứng xảy ra mạnh hơn so với brom, với iot cần phải đun nóng, sản phẩm tạo thành ứng với bậc oxi hóa cao của kim loại :

- Các kim loại kiềm, kiềm thổ, ví dụ :

$$2K + Cl_2 = 2KCl \quad (KBr , KI)$$

$$Mg + Cl_2 = MgCl_2 \quad (MgBr_2 , MgI_2)$$

- Nhôm :

$$2Al + 3Cl_2 = 2AlCl_3 \quad (AlBr_3 , AlI_3)$$

- Thiếc tạo ra hợp chất Sn(IV) :

$$Sn + 2Cl_2 = SnCl_4 \ (SnBr_4 , SnI_4)$$

- Bitmut :

$$2Bi + 3Cl_2 = 2BiCl_3$$

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEMQUYNHON

◦ Riêng trường hợp thủy ngân:

$$Hg + I_2 = HgI_2 \quad \text{(màu đỏ)}$$

$$2Hg + I_2 = Hg_2I_2 \quad \text{(màu xanh)}$$

◦ Clo phản ứng với Fe tạo ra $FeCl_3$ và phát ra ánh sáng chói:

$$2Fe + 3Cl_2 = 2FeCl_3$$

Brom tạo ra $FeBr_2$ và một phần $FeBr_3$ ít bền:

$$Fe + Br_2 = FeBr_2$$

Iot chỉ tạo ra FeI_2: $Fe + I_2 = FeI_2$

FeI_3 không bền dễ dàng bị phân hủy theo phương trình:

$$2FeI_3 = 2FeI_2 + I_2$$

Phản ứng hoán vị

Clo đẩy brom từ dung dịch bromua và đẩy iot từ dung dịch iotua. Khi cho brom tác dụng với dung dịch KI tạo thành ion phức I_3^- đồng thời có cả kết tủa màu tím đen của I_2:

$$Br_2 + 2KI = I_2 + 2KBr$$

$$I_2 + KI = KI_3 \text{ (không màu)}$$

Phản ứng với nước

Các halogen Cl_2, Br_2, I_2 không oxi hóa H_2O tạo ra O_2 như F_2, nhưng khi tan vào nước có phản ứng:

$$Cl_2 + H_2O \rightleftharpoons HCl + HOCl$$

$$Br_2 + H_2O \rightleftharpoons HBr + HOBr$$

$$I_2 + H_2O \rightleftharpoons HI + HOI$$

Từ Cl_2 đến I_2 các cân bằng trên chuyển dịch dần sang trái, khả năng tác dụng với nước giảm dần.

Phản ứng với các hidrua

◦ Với NH_3

Khi cho khí Clo tác dụng với dung dịch amoniac đặc có ánh sáng đỏ làm xúc tác, phản ứng xảy ra mãnh liệt, tạo ra N_2 và HCl, sau đó HCl tác dụng tiếp với NH_3 tạo ra muối NH_4Cl:

$$2NH_3 \text{ (đặc)} + 3Cl_2 = N_2 + 6HCl$$

$$NH_3 + HCl = NH_4Cl$$

Với brom phản ứng xảy ra tương tự:

$$8NH_3 + 3Br_2 = N_2 + 6NH_4Br$$

Tuy nhiên, khi cho dung dịch amoniac đặc chảy từng giọt qua bình đựng khí clo thì phản ứng tạo ra N_2 như trên, nhưng nếu ngược lại cho khí clo qua dung dịch amoniac đặc lại tạo ra chất lỏng (dạng dầu) nitơ - triclorua :

$$2NH_3dd + 6Cl_2 = 2nCl_3 + 6HCl$$

Thực chất của phản ứng đó là do khí clo đã phản ứng với dung dịch bão hòa amoni clorua:

$$3Cl_2 + NH_4Cl = 4HCl + NCl_3$$

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEM.QUYNHON

Với brom tạo thành amoni pebromua NH_4Br_3 :

$$2NH_3 + 4Br_2 = NH_4Br_3 + NBr_3 + 2HBr$$

Với iot tạo ra kết tủa màu nâu :

$$5NH_3 + 3I_2 = 3NH_4I + [\ NH_3.NI_3\ ]\downarrow \text{nâu}$$

◦ Với H_2S

Khi cho hidrosunfua trộn lẫn với khí Cl_2 hoặc Br_2 hơi , hoặc cho qua dung dịch có chứa brom hay iot sẽ có kết tủa lưu huỳnh xuất hiện :

$$H_2S + Br_2 = 2HBr + S\downarrow$$
$$(Cl_2 , I_2)$$

Xa hơn , một phần S có thể phản ứng với Cl_2 (hoặc Br_2) tạo ra S_2Cl_2 hoặc S_2Br_2 :

$$2H_2S + 3Cl_2 = S_2Cl_2 + 4HCl$$
$$2H_2S + 3Br_2 = S_2Br_2 + 4HBr$$

sau đó sản phẩm bị thủy phân tạo ra SO_2 và S ; SO_2 lại bị Cl_2 hoặc Br_2 oxi hóa tạo ra H_2SO_4 và HCl hoặc HBr :

$$2S + Cl_2 = S_2Cl_2 \quad (1)$$
$$2S_2Cl_2 + 2H_2O = SO_2 + 3S + 4HCl \quad (2)$$
$$SO_2 + Cl_2 + 2H_2O = 2HCl + H_2SO_4 \quad (3)$$

Từ (1) , (2) , (3) dẫn đến sản phẩm cuối cùng :

$$S + 3Cl_2 + 4H_2O = 6HCl + H_2SO_4$$
$$S + 3Br_2 + 4H_2O = 6HBr + H_2SO_4$$

◦ Phản ứng mãnh liệt với các hidrua ion của các kim loại kiềm :

$$KH + Cl_2 = KCl + HCl$$

Phản ứng với các dung dịch bazơ

◦ Khi cho Cl_2 tác dụng với dung dịch NaOH loãng, lạnh tạo ra hỗn hợp gồm NaCl + NaOCl :

$$Cl_2 + 2NaOH\ (\text{loãng . lạnh}) = NaCl + NaOCl + H_2O$$

Với Br_2 và I_2 phản ứng cũng xảy ra tương tự, tạo ra hỗn hợp NaBr + NaOBr và NaI + NaOI riêng trường hợp Cl_2 có một phần tạo ra $NaClO_3$.

◦ Trong dung dịch kiềm đặc nóng tạo ra hỗn hợp muối clorua và clorat :

$$3Cl_2 + 6NaOH\ (\text{đặc nóng}) = 5NaCl + NaClO_3 + 3H_2O$$

Với Br_2 và I_2 phản ứng cũng xảy ra tương tự :

$$3Br_2 + 6NaOH\ (\text{đặc nóng}) = 5NaBr + NaBrO_3 + 3H_2O$$
$$3I_2 + 6NaOH\ (\text{đặc nóng}) = 5NaI + NaIO_3 + 3H_2O$$

Phản ứng cũng xảy ra tương tự với các dung dịch hidroxit các kim loại khác thuộc nhóm IA hoặc nhóm IIA :

$$2Cl_2 + 2Ba(OH)_2 = BaCl_2 + Ba(OCl)_2 + 2H_2O$$

và

$$6Cl_2 + 6Ca(OH)_2 = 5CaCl_2 + Ca(ClO_3)_2 + 6H_2O$$

Phản ứng với hợp chất của kim loại

◦ Nước clo và nước brom oxi hóa dung dịch muối Fe(II) thành muối Fe(III) :

$$2Fe^{2+} + Cl_2 = 2Fe^{3+} + 2Cl^-$$

WWW.DAYKEMQUYNHON.COM

$$2Fe^{2+} + Br_2 = 2Fe^{3+} + 2Br^-$$

Iot không có khả năng trên vì thế oxi hóa - khử thấp hơn :

$E^0 (I_2/2I^-)$	$E^0 (Fe^{3+}/Fe^{2+})$	$E^0 (Br_2/2Br^-)$	$E^0 (Cl_2/2Cl^-)$
+0,53V	+0,77 V	+1,07 V	+1,36 V

- Nước clo và nước brom oxi hóa dung dịch kali feroxianua thành kali ferixianua :

$$2K_4[Fe(CN)_6] + Cl_2 = 2K_3[Fe(CN)_6] + 2KCl$$

Với brom cũng có phản ứng tương tự, nhưng với iot về mặt nhiệt động cũng có khả năng đó nhưng cần phải hoạt hóa cao vì :

$$E^0 (Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}) = +0,36\ V$$

- Clo , brom , iot đều oxi hóa hợp chất Sn^{2+} thành hợp chất Sn^{4+} :

$$Sn^{2+} + I_2 = Sn^{4+} + 2I^- \qquad (E^0 (Sn^{4+}/Sn^{2+}) = +0,15\ V)$$

5.7. *Hidro halogenua . Axit halogenhidric*

(1) Nhận xét chung

Ở điều kiện thường các hidro halogenua đều là chất khí, không màu, có độc tính cao. Một số tính chất dẫn ra ở bảng 37.

Bảng 37

Một số tính chất của các hidro halogenua

Hợp chất	HF	HCl	HBr	HI
Khoảng cách d(H↔X) trong phân tử khí (Å)	0,92	1,276	1,41	1,62
Năng lượng liên kết H–X (kJ/mol)	565	431	364	297
Nhiệt độ nóng chảy (^{0}C)	–83,1	–114,8	–89,6	–50,7
Nhiệt độ sôi (^{0}C)	+19.5	–84,9	–66,8	–35,4
Nhiệt độ tới hạn (^{0}C)	230,2	51,4	90	150
Áp suất tới hạn (atm)	–	81,5	84	81
Nhiệtnóngchảy (đo ở nhiệt độ nóng chảy) kJ/mol)	4,534	2,113	2,406	2,87
Nhiệt hóa hơi (đo ở nhiệt độ sôi) (kJ/mol)	7,74	16,108	17,645	19,748
Khối lượng riêng (đo ở nhiệt độ sôi) (gam/cm^3)	0,991	1,187	2,16	2,799
Nhiệt tạo thành $-\Delta H_{298}$ (kJ/mol)	269,5	91,63	35,98	–25,94
Độ phân ly trong dung dịch 0,1N (%)	8	92,6	93,5	95,0

Từ bảng trên :

- Khoảng cách d(H↔X) trong phân tử khí HX tăng dần, năng lượng liên kết giảm dần từ HF đến HI nên *độ bền nhiệt giảm dần*. Phân tử HF có độ bền nhiệt cao nhất, trên 1000^{0}C vẫn chưa bị phân hủy :

	HF	HCl	HBr	HI
Độ phân hủy ở 760 mmHg				
ở 300^{0}C	–	$0,3.10^{-6}$	0,003	19
ở 1000^{0}C	–	0,014	0,5	33

WWW.FREEBOOK.COM.VN DẠY KÈM QUY NHƠN

◦ *Nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ sôi giảm dần từ HF đến HCl sau đó tăng dần từ HCl đến HI;* riêng trường hợp HF có sự đột biến so với các hidro halogenua còn lại. Nhiều tính chất khác của HF cũng có hiện tượng đột biến tương tự vậy (hình 43).

◦ Sở dĩ có hiện tượng đó là do sự tụ hợp mạnh các phân tử HF :

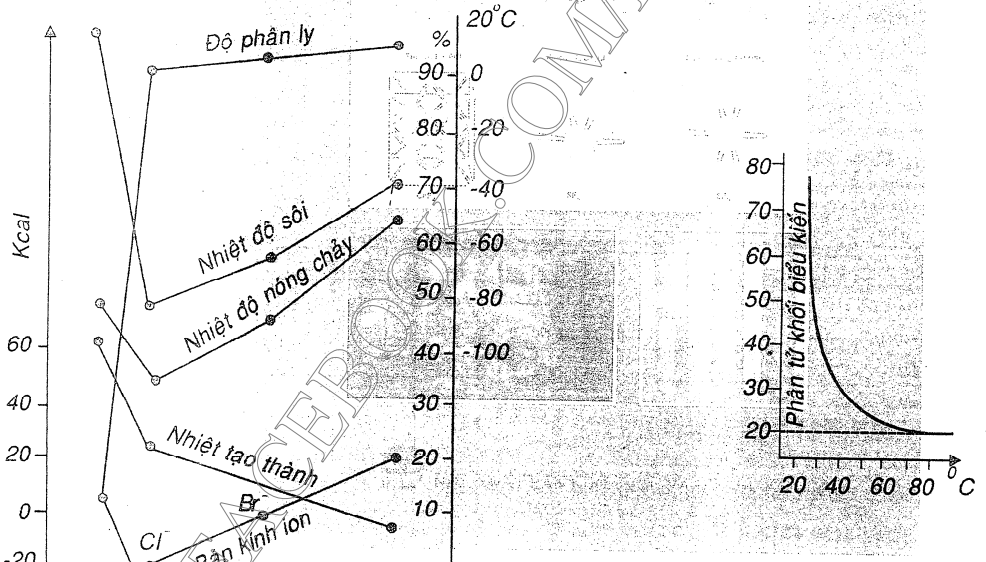
$$nHF \rightarrow (HF)_n$$

không chỉ ở trạng thái rắn hay lỏng mà ngay ở trạng thái khí; hiện tượng tụ hợp đó vẫn còn mạnh do hình thành liên kết hidro giữa các phân tử HF

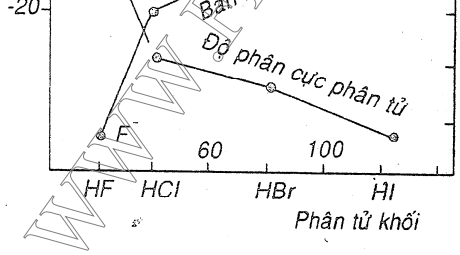
... H – F ... H – F ... H – F ...

tạo ra các polime có thành phần H_2F_2, H_3F_3, H_4F_4, H_5F_5, H_6F_6.

Năng lượng liên kết hidro trong sơ đồ trên vào khoảng 29,3 kJ/mol. Sự tụ hợp của HF phụ thuộc vào nhiệt độ (hình 44), độ tụ hợp giảm khi nhiệt độ tăng, đến gần 90°C, hidro florua mới tồn tại ở dạng đơn phân và đến 3500° C mới phân hủy thành nguyên tử.



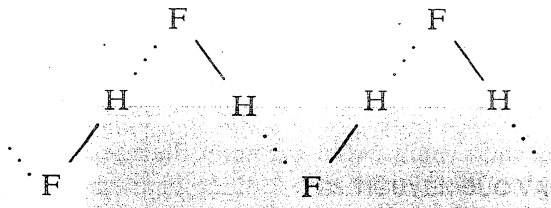
Hình 44. Độ tụ hợp của HF phụ thuộc vào nhiệt độ



Hình 43. Sự biến thiên một số tính chất của các hidro halogenua

WWW.LIVEBOOK.COM DAILEM.QUYNHON

Trong tinh thể $(HF)_n$ mạch phân tử polime có cấu tạo dạng gấp khúc như sau:



$d\ (F-H...F) = 2,3\ A^0$

$\angle(HFH) = 134^0$

◦ Ở trạng thái lỏng, HF tinh khiết đã tự ion hóa tạo thành ion floroni FH_2^+ và ion hidro florua HF_2^- theo quá trình:

$$HF\ ...\ HF\ ...\ HF \rightleftharpoons \left[FH_2^+\right] + \left[HF_2^-\right]$$

Phụ chú 76. ◦ Các phân tử hidro halogenua tương tác với nhau bằng lực tương tác giữa các phân tử gồm lực định hướng, lực khuếch tán và lực cảm ứng. Nhưng tương tác cảm ứng thường rất bé so với tương tác định hướng và tương tác khuếch tán, do đó ảnh hưởng của tương tác cảm ứng đến nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ sôi có thể bỏ qua.

◦ Năng lượng tương tác định hướng giảm từ HF đến HI do độ phân cực giảm. Mặt khác năng lượng tương tác khuếch tán tăng từ HF đến HI do sự tăng bán kính nguyên tử của các halogen và sự giảm độ phân cực của liên kết.

◦ Từ HF đến HCl, nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ sôi giảm do giữa các phân tử HF đã hình thành lực liên kết hidro đồng thời năng lượng tổng quát tương tác giảm do tương tác định hướng giảm.

◦ Là hợp chất có cực nên các hidro halogenua ***đều tan mạnh*** *trong nước*, hidro florua tan vô hạn, các chất còn lại có độ hòa tan tương tự nhau, ở 0^0C 1 lít nước có khả năng tan được 500 lít khí HX.

◦ Trong dung dịch nước, các hidro halogenua tạo ra với nước những *hỗn hợp đồng sôi* (đẳng phí) có thành phần và nhiệt độ sôi xác định. Ví dụ ở 760 mmHg:

	HF	HCl	HBr	HI
Thành phần khối lượng (%)	35,4	20,2	47	57
Nhiệt độ sôi (^0C)	120	110	126	127

◦ Do có độ hòa tan lớn nên các dung dịch axit halogenhidric đặc đều bốc khói mạnh trong không khí ẩm, hơi nước sẽ hấp thụ mạnh hidro halogenua tạo ra sa mù.

Phụ chú 77. ***1/ Hỗn hợp đồng sôi*** (còn gọi là ***hỗn hợp đẳng phí)*** là những hỗn hợp có thành phần không đổi sôi ở nhiệt độ và áp suất không đổi. Chất nguyên chất cũng có đặc tính đó, nhưng với hỗn hợp đồng sôi thì khi áp suất thay đổi, không những nhiệt độ sôi mà cả thành phần của hỗn hợp cũng thay đổi theo. Chẳng hạn với hidro clorua:

Áp suất (mmHg)	150	500	760	1000	2500
Thành phần % HCl (về khối lượng)	22,5	20,9	20,2	19,7	18,0

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEM.QUYNHON

2/ ◦ Khi đun nóng dung dịch HCl có thành phần lớn hơn 20% thì trước hết hidro clorua thoát ra; nếu đun nóng dung dịch có thành phần thấp hơn 20% thì ban đầu hơi nước thoát ra, nồng độ axit HCl tăng.

◦ Trong cả hai trường hợp, khi hàm lượng HCl trong dung dịch đạt đến 20, 2% (ở áp suất 760 mmHg) thì thu được hỗn hợp đồng sôi có thành phần không đổi, điều đó giúp ta giải thích được hiện tượng bốc khói của một số axit đặc.

◦ Khi làm lạnh mạnh một dung dịch trong nước, các hidro halogenua sẽ tách ra ở dạng hidrat tinh thể chứa từ 1 đến 6 phân tử nước và bền ở nhiệt độ thấp. Chẳng hạn với HCl tồn tại dạng tinh thể $HCl.H_2O$; $HCl . 2H_2O$; $HCl . 3H_2O$ nóng chảy và phân hủy ở các nhiệt độ -15^0C , -18^0C , và -25^0C tương ứng.

◦ Với HF tạo ra những hợp chất không bền $H_2O.HF$; $H_2O.2HF$; $H_2O.4HF$ trong đó $H_2O.HF$ được coi là $[H_3O]^+F^-$ bền hơn cả có nhiệt độ nóng chảy -35^0C.

◦ Trong dung dịch nước, các hidro halogenua đều có tính axit được gọi là *axit halogenhidric* :

$$HX + H_2O = H_3O^+ + X^-$$

Tính axit tăng dần từ HF đến HI do độ dài liên kết tăng dần :

HF HCl HBr HI

Tính axit tăng →

trong đó HF là axit yếu nhất ($K = 7.10^{-4}$) và HI là axit mạnh nhất.

◦ Tất cả *hidro halogenua đều độc*, có tác dụng phá hủy thanh quản. Với HF không chỉ thế mà còn phá hủy móng chân tay, lại còn có khả năng kết tủa canxi trong các mô.

Tuy nhiên, axit HCl có trong dịch vị lại có vai trò quan trọng trong quá trình tiêu hóa thức ăn và diệt các vi khuẩn sinh bệnh như thương hàn, thổ tả ... Nếu các vi khuẩn đó thâm nhập vào dạ dày với lượng nước khá lớn, axit HCl sẽ bị pha loãng , các vi khuẩn sẽ tồn tại và có điều kiện để phát tác bệnh.

◦ Các hidro halogenua *đều có tính khử* ở trạng thái khí cũng như ở trạng thái hòa tan. Theo chiều từ HF đến HI độ bền phân tử giảm nên hoạt tính khử tăng, HF không thể hiện tính khử, HCl thể hiện tính khử khi tác dụng với chất oxi hóa mạnh, mạnh nhất là HI

(2) *Phương pháp điều chế hidro halogenua*

Nguyên tắc chung là dựa vào nhiệt tạo thành của phản ứng hóa hợp giữa H_2 và halogen, hoặc dựa vào tính dễ bay hơi của HX. hoặc dựa vào mức độ oxi hóa của X_2 để chuyển thành ion X^- , với các phương pháp sau :

- Phương pháp tổng hợp
- Phương pháp trao đổi giữa axit H_2SO_4 đặc với muối halogenua.
- Phương pháp thủy phân dẫn xuất halogenua của phi kim.
- Phương pháp dùng chất khử để khử halogen có H_2O tham gia phản ứng.

Điều chế hidro florua HF

- Chủ yếu được điều chế bằng cách cho canxi florua CaF_2 (có trong khoáng florit) tác dụng với H_2SO_4 đặc nóng ở 250^0C :

$$CaF_2 + H_2SO_4 \text{ đặc nóng} \xrightarrow{250^0C} CaSO_4 + 2HF\uparrow$$

thu khí HF vào nước đựng trong bình platin hoặc bằng chì, làm lạnh bằng nước đá.

- Cũng dùng criolit Na_3AlF_6 thay cho CaF_2 :

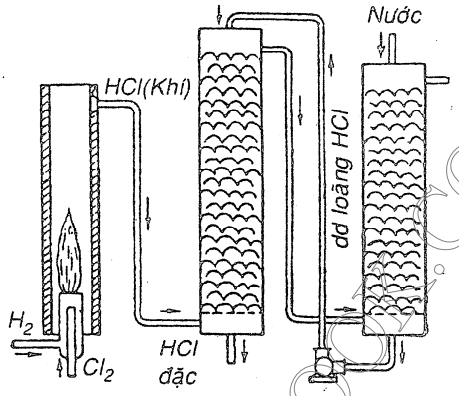
$$2Na_3AlF_6 + 6H_2SO_4 \text{ đặc} \xrightarrow{\text{nóng}} 3Na_2SO_4 + Al_2(SO_4)_3 + 12HF\uparrow$$

- Trong phòng thí nghiệm còn dùng phương pháp đun nóng KHF_2 :

$$KHF_2 = KF + HF\uparrow$$

Không dùng phương pháp tổng hợp từ H_2 và F_2 , vì nhiệt tạo thành lớn, phản ứng xảy ra mạnh dễ gây hiện tượng nổ.

Điều chế hidro clorua HCl



Hình 45 . Sơ đồ thiết bị điều chế HCl bằng phương pháp tổng hợp

- Chủ yếu được điều chế bằng phương pháp tổng hợp. Trong thực tế người ta đốt hỗn hợp gồm H_2 và Cl_2 :

$$H_2 + Cl_2 = 2HCl$$

khí hidro clorua tạo thành qua tháp hấp thụ thứ nhất theo nguyên tắc ngược dòng, lượng khí hidro clorua còn dư qua tháp thứ hai được hấp thụ bằng nước tạo ra dung dịch axit loãng, được bơm lên phun vào tháp thứ nhất, dung dịch axit loãng sẽ hấp thụ tiếp khí hidro clorua sinh ra từ buống đốt, kết quả thu được dung dịch axit HCl có nồng độ cao hơn khoảng 32% (hình 45).

- Ngoài phương pháp trên HCl còn được điều chế bằng cách cho muối ăn tác dụng với H_2SO_4 đặc đun nóng khoảng 250^0C :

$$NaCl + H_2SO_4 \text{ (đặc)} \xrightarrow{250^0C} NaHSO_4 + HCl$$

khí hidro clorua thu được cho hấp thụ vào nước được dung dịch axit clohydric .

Điều chế hidro bromua HBr

Không áp dụng phương pháp tổng hợp từ H_2 và Br_2, vì mặc dù nhiệt tạo thành $\Delta H<0$ nhưng có giá trị thấp nên hiệu suất phản ứng tổng hợp thấp; cũng không dùng phương pháp cho H_2SO_4 đặc nóng phản ứng với KBr vì HBr sẽ bị H_2SO_4 đặc oxi hóa.

Để điều chế HBr người ta dùng các phương pháp sau :

- Thủy phân photpho tribromua :

$$PBr_3 + 3H_2O = H_3PO_3 + 3HBr$$

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEMQUYNHON

◦ Cho benzen tác dụng với brom, HBr thoát ra mãnh liệt:

$$C_6H_6 + Br_2 \xrightarrow{\text{làm lạnh}} C_6H_5Br + HBr$$

◦ Cho photpho đỏ ẩm tác dụng trực tiếp với brom:

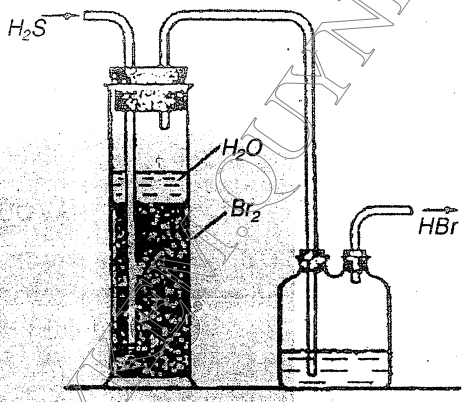
$$2P + 5Br_2 + 6H_2O = 2HPO_3 + 10HBr$$

◦ Cho khí H_2S qua dung dịch nước brom (hình 46):

$$H_2S + Br_2 = 2HBr + S$$

◦ Ngoài ra còn sử dụng phương pháp cho luồng khí SO_2 tác dụng mạnh với dung dịch nước brom đã làm lạnh:

$$SO_2 + Br_2 + 2H_2O = 2HBr + H_2SO_4$$



Hình 46. Điều chế **HBr từ Br_2** và hidrosunfua tinh khiết trong phòng thí nghiệm

*Điều chế hidro iotua **HI***

Cũng như HBr, không dùng phương pháp tổng hợp HI từ H_2 và I_2 vì có $\Delta H > 0$, phản ứng lại thuận nghịch. Cũng không dùng phương pháp cho H_2SO_4 đặc tác dụng với KI vì HI là chất khử mạnh sẽ bị H_2SO_4 đặc nóng oxi hóa.

Thực tế người ta dùng các phương pháp sau:

◦ Thủy phân photpho triiotua:

$$PI_3 + 3H_2O = H_3PO_3 + 3HI$$

◦ Cho H_2S tác dụng với I_2 trong nước:

$$I_2 + H_2S\ dd = 2HI\ dd + S$$

*(3) Tính chất của **hidro florua và axit flohidric***

◦ Ở điều kiện thường là chất khí không màu, mùi khó chịu, bốc khói trong không khí ẩm.

◦ Ở trạng thái lỏng ($T_{sôi} = +19,5^0C$) là chất lỏng có độ linh động cao. Tự ion hóa theo phương trình:

$$HF + HF \rightleftharpoons H_2F^- + F^- \quad (K \approx 10^{-10})$$

$$F^- + HF \rightleftharpoons HF_2^-$$

◦ Là dung môi ion hóa nhiều chất vô cơ hoặc hữu cơ, tạo thành dung dịch (trong HF lỏng) có độ dẫn điện cao.

Khi các muối florua, sunfat, nitrat của kim loại kiềm, và một phần kim loại kiềm thổ tan trong HF lỏng, các muối đó sẽ nhận proton của HF trở thành chất bazơ:

$$\underset{\text{(bazơ)}}{KF} + HF \rightleftharpoons \underset{\text{(axit)}}{KHF^+} + F^-$$

WWW.FACEBOOK.COM/DAYHOCQUYNHON

$$KNO_3 + HF \rightleftharpoons KHNO_3^+ + F^-$$
(bazơ) (axit)

hoặc $$KNO_3 + 2HF \rightleftharpoons K^+ + HNO_3 + HF_2^-$$
(bazơ) (axit)

- Các polime hidroflorua đều có mạch dạng hình chữ chi do liên kết hiđrơ gây ra.

Phụ chú 78. - HNO_3 , H_2SO_4 tan trong HF lỏng cũng xảy ra phản ứng tương tự :

$$HNO_3 + 2HF \quad H_3O^+ + NO_2^+ + 2F^-$$
$$H_2SO_4 + 2HF \quad H_3O^+ + HSO_3F + F^-$$

Trong các phản ứng đó HNO_3 , H_2SO_4 đều là bazơ .

- Một số chất hữu cơ có chứa oxi trong phân tử như etanol, glucozơ cũng là bazơ mạnh khi tan trong HF lỏng :

$$C_2H_5OH + 2HF \rightleftharpoons [C_2H_5OH_2]^+ + HF_2^-$$
$$C_6H_{12}O_6 + 2HF \rightleftharpoons [C_6H_{12}O_6H]^+ + F^-$$

Tác dụng với H_2O

- Tan trong nước theo bất kỳ tỉ lệ nào đồng thời phát ra nhiều nhiệt ($\Delta H_{\text{hòa tan}}$ = –62,76 kJ/mol), dung dịch thu được gọi là ***axit flohydric*** :

$$HF + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + F^- \quad (K = 6{,}8.10^{-4})$$

bên cạnh cân bằng trên còn có cân bằng

$$HF + F^- \rightleftharpoons HF_2^- \quad (K = 5)$$

cho thấy trong dung dịch khá đậm có chứa anion HF_2^- nhiều hơn ion đơn giản F^-.

- Dung dịch axit flohidric là một ***axit trung bình***, dung dịch bán trên thị trường có khoảng 40% HF và chứa nhiều tạp chất, tinh chế bằng cách chưng cất trong bình bằng platin hoặc bằng chì, sau đó cho hiđro florua hấp thụ nước.

Tác dụng với kim loại

- Hiđro florua lỏng khan không tác dụng với nhiều kim loại, một số kim loại tác dụng được HF khan phải ở nhiệt độ khá cao; nhưng dung dịch axit flohidric lại phản ứng với một số kim loại tạo ra khí H_2 :

$$2Na + 2HF = 2NaF + H_2\uparrow$$

- Tuy nhiên trong nhiều trường hợp phản ứng chỉ xảy ra trên bề mặt kim loại tạo ra muối florua khó tan, che chở cho kim loại không tiếp tục bị ăn mòn. Chẳng hạn tạo ra lớp PbF_2 khó tan, vì vậy thường dùng chì làm dụng cụ chịu tác dụng của HF.
- Au và Pt không tác dụng với HF.

Tác dụng với oxit kim loại

- Hiđro florua lỏng khan không tác dụng với oxit kim loại, nhưng với dung dịch HF lại phản ứng dễ dàng vì có mặt của H_2O làm xúc tác.

- Vai trò của nước trong loại phản ứng này khá quan trọng, làm nhiệm vụ xúc tác cho quá trình phản ứng. Chúng ta hiểu được tại sao khi cho HF lỏng tác dụng với oxit kimloại thì ban đầu hầu như không có phản ứng, nhưng sau một thời gian vận tốc phản ứng tăng nhanh

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEMQUYNHON

$$MO + 2HF = MF_2 + H_2O$$

do H_2O tạo thành trong phương trình trên đã xúc tác cho phản ứng. Đây là phản ứng điển hình cho loại *phản ứng tự xúc tác.*

Tác dụng với bazơ

- Tác dụng mạnh với bazơ :

$$KOH + H_2F_2 = KHF_2 + H_2O$$
$$KOH + H_3F_3 = KH_2F_3 + H_2O$$

- Phản ứng không tạo ra muối trung hòa mà tạo ra muối axit, chẳng hạn $K[HF_2]$ (nhiệt độ nóng chảy 239^{0}C); $K[H_2F_3]$ (nhiệt độ nóng chảy 62^{0}C); $K[H_3F_4]$ (nhiệt độ nóng chảy 66^{0}C); $K[H_4F_5]$ (nhiệt độ nóng chảy 72^{0}C) ... Những hợp chất thuộc dạng này đều dễ kết tinh, nóng chảy vẫn chưa bị phân hủy.

Tác dụng với SiO_2

- Hidro florua khô và ngay cả hidro florua lỏng đều không phản ứng với SiO_2, nhưng khi có mặt của hơi nước, hidro florua hòa tan được thủy tinh do phản ứng :

$$SiO_2 + 4HF = SiF_4\uparrow + 2H_2O$$

sau đó $$SiF_4 + 2HF = H_2SiF_6$$

H_2SiF_6 (axit hexaflorosilixic) tan vào nước .

- Vì vậy không thể điều chế và đựng dung dịch HF trong dụng cụ bằng thủy tinh (thành phần chính của thủy tinh là SiO_2), cũng do các phản ứng đó người ta dùng HF để khắc thủy tinh .

Muối florua

Muối của axit flohydric gọi là *florua*. Tất cả đều độc. Đa số đều khó tan trong nước, dễ tan hơn cả là muối florua các kim loại Na , K , Ag , Al , Sn , Hg . Dưới đây là tích số tan một số florua :

Muối florua	LiF	MgF_2	CaF_2	SrF_2	BaF_2	PbF_2
Tích số tan	$3,8.10^{-3}$	$6,5.10^{-9}$	4.10^{-11}	$2,5.10^{-9}$	$1,1.10^{-6}$	$2,7.10^{-8}$

(4) Tính chất của hidro clorua và axit clohidric

- Là chất khí không màu. Tỉ khối hơi của hidro clorua so với oxi là 1,147 ứng với phân tử khối là 36,71; phù hợp với công thức HCl. Như vậy ở điều kiện thường hidro clorua không có hiện tượng tụ hợp, mà gồm những phân tử đơn giản HCl.

- Tan mạnh trong nước và phát nhiệt ($\Delta H_{\text{hòa tan}} = -75,31$ kJ/mol), dưới áp suất khí quyển, dung dịch bão hòa hidro clorua ở 0^{0}C có thành phần 45,184%, ở 14^{0}C có thành phần 42,829% HCl theo khối lượng ; tan trong rượu, trong benzen (2% ở 18^{0}C), trong ete (35% ở 0^{0}C). Độ tan bão hòa trong nước ở 760 mmHg dẫn ra ở bảng 38 và 39.

WWW.CBOOK.COM.VN KEO QUYNHON

Bảng 38

Độ tan bão hòa hidro clorua trong nước

Nhiệt độ (^{0}C)	Thể tích HCl khí (ml) trong 1ml nước	Khối lượng riêng của dung dịch (gam/ml)	Thành phần HCl (%)
0	525,2	1,2257	45,148
4	497,7	1,2215	44,361
8	480,3	1,2185	43,828
12	471,3	1,2148	43,277
14	462,4	1,2074	42,829
18	451,2	1,2064	42,344
23	435,0	1,2019	41,536

Tác dụng với nước

- Dung dịch trong nước gọi là *axit clohidric*. Là *axit mạnh điển hình :*

$$HCl + H_2O = H_3O^+ + Cl^-$$

Bảng 39

Độ tan của HCl trong nước ở 760 mmHg

Nhiệt độ (^{0}C)	LượngHCl (gam) trong 1 gam H_2O	Nhiệt độ (^{0}C)	Lượng HCl (gam) trong 1 gam H_2O	Nhiệt độ (^{0}C)	Lượng HCl (gam) trong 1 gam H_2O
0	0,825	20	0,721	40	0,633
4	0,804	24	0,700	44	0,618
8	0,783	28	0,682	48	0,603
12	0,762	32	0,665	52	0,589
16	0,742	36	0,649	56	0,575

Axit clohidric thị trường thường có khối lượng riêng 1,19 gam/ ml ứng với thành phần 37% HCl. Nếu là *axit loãng*, hàm lượng HCl vào khoảng 12,2%, nếu hàm lượng 24% và cao hơn gọi là *axit đặc*. Trong phòng thí nghiệm thường dùng dung dịch loãng 2N (7% có d = 1,035).

- Dung dịch HCl có độ dẫn điện cao, cao nhất là dung dịch 20%, độ dẫn điện riêng ở 18^{0}C tương ứng với nồng độ khác nhau như sau :

Thành phần HCl %:	5	10	20	30	40
Độ dẫn điện riêng :	0,395	0,630	0,7615	0,662	0,515

Tác dụng với O_2

- Khí O_2 chỉ có thể oxi hóa được hidro clorua khi đun nóng :

$$O_2 + 4HCl\ (\text{khí}) \rightleftharpoons Cl_2 + 2H_2O \quad (\Delta H = -112{,}97\ kJ/mol)$$

Là phản ứng thuận nghịch, dưới 600^{0}C cân bằng chuyển theo chiều thuận, trên 600^{0}C cân bằng chuyển theo chiều nghịch, điều đó cho thấy ở nhiệt độ cao Cl_2 hoạt động hơn O_2 và ở nhiệt độ thấp O_2 lại có hoạt tính hóa học cao hơn Cl_2 .

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEM.QUYNHON

Tác dụng với kim loại, oxit kim loại, với bazơ

◦ Hidro clorua khí hoặc lỏng không tác dụng với nhiều kim loại và nhiều oxit kim loại , nhưng dung dịch axit clohidric hòa tan mạnh nhiều kim loại tạo ra khí hidro, và hòa tan nhiều oxit kim loại tạo ra muối ứng với bậc oxi hóa thấp của kim loại đó :

$$2M + 2nHCl = 2MCl_n + nH_2\uparrow$$

$$M_xO_y + 2yHCl = xMCl_{2y/x} + yH_2O$$

◦ Tác dụng mạnh với bazơ , muối tạo thành gọi là ***clorua*** :

$$M(OH)_n + nHCl = MCl_n + nH_2O$$

Axit clohidric không tạo muối axit như trường hợp axit flohidric.

Tác dụng với chất oxi hóa

Khi tác dụng với chất oxi hóa mạnh, ***HCl thể hiện tính khử*** tạo ra khí Cl_2 :

$$MnO_2 + 4HCl = MnCl_2 + Cl_2\uparrow + 2H_2O$$

$$2KMnO_4 + 16HCl = 2MnCl_2 + 2KCl + 5Cl_2\uparrow + 8H_2O$$

Các muối clorua

Đều dễ tan trong nước, một số khó tan như sau :

Muối	AgCl	AuCl	$AuCl_3$	CuCl	$PbCl_2$	TlCl	Hg_2Cl_2 [(a)]	$PtCl_4$
Tích số tan :	$1,78.10^{-10}$	2.10^{-13}	$3,2.10^{-25}$	$1,2.10^{-6}$	$1,6.10^{-5}$	$1,7.10^{-4}$	$1,3.10^{-18}$	$8,0.10^{-29}$

(a) Hg_2Cl_2 (Hg_2^{2+} . Cl^-)

(5) *Tính chất của hidrobromua và axit bromhidric*

◦ Điều kiện thường là chất khí có mùi giống mùi hidro clorua , bốc khói mạnh trong không khí ẩm .

◦ Tan mạnh trong nước và phát nhiệt, ở áp suất khí quyển dung dịch bão hòa ở 25°C là 532,1 ml khí trong 1 ml nước ứng với thành phần 65,9% HBr (bảng 40).

Bảng 40

Độ tan bão hòa hidro bromua trong nước

Nhiệt độ (°C)	Thể tích ml khí HBr trong 1 thể tích H_2O	Khối lượng HBr trong 100 ml nước	Thành phần HBr (%)
–25	706,5	255,0	71,9
–20	684,0	247,3	71,3
–15	662,0	239,0	70,6
–10	644,5	233,5	70,1
–5	630,0	228,0	69,5
0	611,6	221,2	68,9
+10	581,4	210,3	67,8
+25	532,1	193,0	65,9
+50	468,4	171,5	63,2
+75	406,7	150,5	60,1
+100	344,6	130,0	56,5

WWW.FACEBOOK.COM/DAYHEM.QUYNHON

- Khi làm lạnh các dung dịch hidro bromua tạo ra một số tinh thể dạng hidrat hóa $HBr.4H_2O$ (nhiệt độ nóng chảy = -56^0C); $HBr.3H_2O$ (nhiệt độ nóng chảy = -48^0C); $HBr.2H_2O$ (nhiệt độ nóng chảy = $-11,3^0C$); dạng $HBr.H_2O$ bị phân hủy ở $-28,5^0C$ dưới áp suất khí quyển.
- Khi đun nóng dung dịch bão hòa, giải phóng một phần HBr ở dạng khí, đến 126^0C chưng cất được hidrat chứa khoảng 46,85% HBr tương ứng gần đúng với công thức $HBr.5H_2O$.
- Khi đun nóng dung dịch loãng, ban đầu hơi nước thoát ra, đến khi đạt đến dung dịch bão hòa thì khí HBr thoát ra, đến 126^0C thu được dạng hidrat như trên.

Tác dụng với H_2O

Dung dịch hidro bromua trong nước gọi là ***axit bromhidric;*** là một ***axit mạnh,*** mạnh hơn axit clohidric. Trong dung dịch có phản ứng ion hóa :

$$HBr + H_2O = H_3O^+ + Br^-$$

Tác dụng với O_2

Trong không khí, HBr bị O_2 oxi hóa ở ngay nhiệt độ thường nên dung dịch axit bromhidric có mầu thay đổi từ vàng da cam đến nâu :

$$2HBr + O_2 = Br_2 + H_2O$$

Tác dụng với kim loại , với oxit kim loại, với muối

Cũng như HCl, ở trạng thái khí khô hoặc trạng thái lỏng khan đều không phản ứng với đa số kim loại và oxit kim loại, nhưng trong dung dịch nước lại phản ứng mạnh tạo ra ***muối bromua*** ứng với bậc oxi hóa thấp của kim loại :

$$2M + 2nHBr = 2MB_n + nH_2\uparrow$$

$$M_xO_y + 2yHBr = xMCl_{2y/x} + yH_2O$$

$$M(OH)_n + nHBr = MB_n + nH_2O$$

Tác dụng với chất oxi hóa

Khi tác dụng với chất oxi hóa, HBr ***thể hiện tính khử*** tạo ra Br_2 :

$$MnO_2 + 4HBr = MnBr_2 + Br_2 + 2H_2O$$

$$H_2SO_4 \text{ (đặc)} + 2HBr = Br_2 + SO_2\uparrow + 2H_2O$$

Các muối bromua

Đều dễ tan trong nước, một số khó tan như :

Muối	AgBr	AuBr	$AuBr_3$	CuBr	$PbBr_2$	TlBr	Hg_2Br_2 [(a)]	$PtBr_4$
Tích số tan :	$5,3.10^{-13}$	5.10^{-17}	4.10^{-36}	$5,3.10^{-9}$	$9,1.10^{-5}$	$3,9.10^{-6}$	$5,8.10^{-23}$	3.10^{-41}

[(a)] Hg_2Br_2 (Hg_2^{2+} . Br^-)

(6) *Tính chất của hidro iotua và axit iothidric*

- Là chất khí không màu, tỉ khối hơi so với không khí là 4,375 ứng với phân tử khối 126,87; phù hợp với công thức HI, nên hidro iotua không có hiện tượng tụ hợp đa phân tử. Trong điều kiện thường, 1 lít khí hidro iotua có khối lượng là 4,56 gam.

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEM.QUYNHON

- Tan nhiều trong nước và phát nhiệt mạnh, dưới áp suất khí quyển, ở 10^0C 1 thể tích nước hòa tan tối đa được 425 thể tích hidro iotua. Dung dịch bão hòa ở 0^0C có chứa 90% HI.
- Khi đun nóng đến 40^0C khí hidro iotua thoát ra, còn lại một hidrat sôi ở nhiệt độ không đổi 127^0C có thành phần 57,0% HI, khối lượng riêng là $1,7g/cm^3$.
- Khi làm lạnh, từ dung dịch HI tách ra các dạng hidrat tinh thể $HI.4H_2O$ (nhiệt độ nóng chảy = $-36,5^0C$); $HI.3H_2O$ (nhiệt độ nóng chảy -48^0C); $HI.2H_2O$ (nhiệt độ nóng chảy -42^0C).

Tác dụng với nước

- Cũng như HCl, HBr, dung dịch trong nước gọi là ***axit iothidric*** là một ***axit mạnh*** trong dung dịch có quá trình ion hóa :

$$HI + H_2O = H_3O^+ + I^-$$

- Khối lượng riêng các dung dịch HI như sau (bảng 41)

Bảng 41

Khối lượng riêng các dung dịch HI trong nước

%HI	Khối lượng riêng (g/ml)	%HI	Khối lượng riêng (g/ml)	%HI	Khối lượng riêng (g/ml)
1	1,0054	16	1,1270	35	1,3375
2	1,0127	18	1,1456	40	1,4029
4	1,0277	20	1,1649	45	1,4755
6	1,0431	22	1,1850	50	1,560
8	1,0589	24	1,2059	55	1,655
10	1,0751	26	1,2270	60	1,770
12	1,0918	28	1,2503	65	1,901
14	1,1091	30	1,2737		

Tác dụng với O_2

- Bị O_2 oxi hóa ở ngay nhiệt độ thường tạo ra I_2 nhanh hơn HBr :

$$4HI + O_2 = I_2 + 2H_2O$$

- Vì vậy dung dịch HI đặc thường có màu nâu khi tiếp xúc với không khí, ánh sáng cũng có tác dụng làm tăng cường quá trình trên, nên các dung dịch HI đều được bảo quản trong lọ màu nâu.

Tác dụng với kim loại, oxit kim loại, với bazơ

- Cũng như HCl, HBr, ở trạng thái khan hidro iotua không tác dụng với nhiều kim loại hoặc oxit kim loại, nhưng trong dung dịch nước tác dụng mạnh tạo ra ***muối iotua*** ứng với bậc oxi hóa thấp của kim loại, phản ứng xảy ra tương tự HCl , HBr .
- Cu không phản ứng với HI nhưng Ag lại tan trong dung dịch HI đặc tạo ra H_2 mặc dù Ag xếp bên phải H trong dãy thế điện cực, vì đã tạo ra hợp chất phức $H[AgI_2]$:

$$2Ag + 4HI = H[AgI_2] + H_2\uparrow$$

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEM.QUYNHON

Tác dụng với chất oxi hóa

- Là chất có *tính khử mạnh*, khử được muối Fe^{3+} thành muối Fe^{2+}, khử được H_2SO_4 đặc nóng tạo ra H_2S :

$$H_2SO_4 \text{ (đặc nóng)} + 8HI = H_2S + I_2 + 4H_2O$$

- Nhiều chất hữu cơ cũng bị HI khử tạo ra I_2 nhưng thường xảy ra phản ứng cộng :

$$C_2H_5OH + 2HI = C_2H_6 + I_2 + H_2O$$
$$C_5H_{10} + 2HI = C_5H_{12} + I_2$$
$$C_2H_4 + HI = C_2H_5I$$

Các muối iotua

Đều dễ tan trong nước , một số khó tan như sau :

Muối	AgI	AuI	AuI_3	CuI	BiI_3	PbI_2	TlI	Hg_2I_2 [(a)]
Tích số tan :	$8,3.10^{-17}$	$1,6.10^{-23}$	1.10^{-46}	$1,1.10^{-12}$	$8,1.10^{-19}$	$1,1.10^{-9}$	$6,5.10^{-8}$ (tali iotua)	$4,5.10^{-29}$

(a) Hg_2I_2 (Hg_2^{2+} , I^-)

(7) Các muối halogenua

- ***Halogenua*** là thuật ngữ chỉ những hợp chất mà thành phần phân tử gồm nguyên tử halogen và nguyên tử của nguyên tố khác. Ví dụ :

NaF natri florua ; CCl_4 cacbon tetraclorua ; PCl_3 photpho triclorua v.v...

Bản chất liên kết trong phân tử halogenua phụ thuộc vào độ âm điện của nguyên tố kết hợp mà biến đổi từ thuần túy ion đến gần như hoàn toàn cộng hóa trị, tuy nhiên giữa các halogenua ion và halogenua cộng hóa trị có một dãy liên tục những hợp chất với các liên kết có đặc điểm trung gian, hơn nữa trong các halogenua được xem là thuần túy ion cũng có một phần bản chất cộng hóa trị, và ngược lại trong những hợp chất thuần túy cộng hóa trị cũng có một phần đáng kể là liên kết ion.

- Đa số halogenua kim loại ở trạng thái oxi hóa +1 , +2 , +3 đều có đặc tính ion như halogenua các kim loại kiềm (trừ Li), các kim loại kiềm thổ (trừ Be), các lantannit, các actinit, đều chủ yếu là hợp chất ion.
- Halogenua các phi kim đều là hợp chất cộng hóa trị như ICl_5 , SF_6 ...
- Với kim loại đa hóa trị, các halogenua ứng với bậc oxi hóa thấp của kim loại có bản chất ion, ở bậc oxi hoá cao chiếm ưu thế là cộng hóa trị. Ví dụ :

$PbCl_2$ là halogenua ion nhưng $PbCl_4$ là halogenua cộng hóa trị.

UF_4 (chất rắn) là halogenua ion nhưng UF_6 (chất khí) là halogenua cộng hóa trị.

- Mức độ cộng hóa trị của liên kết tăng từ florua đến iotua :

$\underbrace{AlF_3 \quad AlCl_3}_{\text{(hợp chất ion)}} \qquad \underbrace{AlBr_3 \quad AlI_3}_{\text{(hợp chất cộng hóa trị)}}$

WWW.DAYKEM.QUYNHON

- Các halogenua ion có một số đặc tính như sau :
  - Trạng thái rắn là tinh thể ion.
  - Nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ sôi cao.
  - Dẫn điện khi nóng chảy và khi tan trong dung dịch nước.
  - Đa số dễ tan trong nước và thực tế điện ly hoàn toàn trừ một số trường hợp như $HgCl_2$, $HgBr_2$, HgI_2.

- Các phân tử halogenua cộng hóa trị (còn gọi là ***halogenua phân tử***) chỉ liên kết với nhau bằng lực Van đe Van nên có những đặc điểm sau :
  - Ở trạng thái rắn là tinh thể phân tử.
  - Nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ sôi thấp, ở điều kiện thường là chất khí hoặc lỏng hoặc ở trạng thái rắn nhưng dễ bay hơi.
  - Không dẫn điện khi nóng chảy và khi tan trong dung dịch nước.
  - Tan trong dung môi không cực.
  - Trong dungdịch nước bị thủy phân , ví dụ :

$$SnCl_4 + 6H_2O \rightleftharpoons H_2[Sn(OH)_6] + 4HCl$$

$$BiCl_3 + 3H_2O \rightleftharpoons Bi(OH)_3 + 3HCl$$

  - Dễ bị trùng hợp như $(BeCl_2)_n$, $(AlBr_3)_2$ ...

Sự biến thiên tính axit - bazơ của các halogenua theo chu kỳ và nhóm theo quy luật sau :
- Từ trái sang phải theo chu kỳ tính bazơ giảm, tính axit tăng.
- Từ trên xuống dưới theo nhóm tính bazơ tăng tính axit giảm.

Ví dụ các clorua theo chu kỳ 3 :

Nguyên tố :	Na	Mg	Al	Si	P	S
Muối clorua :	$NaCl$	$MgCl_2$	$AlCl_3$	$SiCl_4$	PCl_5	SCl_6
Bản chất hóa học :	Bazơ		lưỡng tính	axit		

- Các muối clorua có tính bazơ thực tế hầu như không bị thủy phân, các clorua có tính axit bị thủy phân (không thuận nghịch) tạo ra axit. Ví dụ :

$$SiCl_4 + 3HOH = H_2SiO_3 + 4HCl$$

- Các clorua có tính bazơ và có tính axit phản ứng với nhau. Ví dụ :

$$\underset{\text{(bazơ)}}{2NaCl} + \underset{\text{(axit)}}{TiCl_4} \rightleftharpoons Na_2[TiCl_6]$$

lúc đó các clorua có tính bazơ là ***chất cho cặp electron*** và các clorua axit là ***chất nhận cặp electron.***

- Các clorua có tính lưỡng tính tác dụng được với clorua có tính bazơ và các clorua có tính axit. Ví dụ :

$$\underset{\text{(lưỡng tính)}}{ZnCl_2} + \underset{\text{(bazơ)}}{2KCl} = K_2[ZnCl_4]$$

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEM.QUYNHON

$$\underset{\text{(lưỡng tính)}}{ZnCl_2} + \underset{\text{(axit)}}{TiCl_4} = Zn[TiCl_6]$$

- Các muối bromua và iotua cũng có tính chất axit -bazơ như trên. Ví dụ :

$$\underset{\text{(axit)}}{BBr_3} + 3HOH = H_3BO_3 + 3HBr$$

$$\underset{\text{(axit)}}{PI_3} + 3HOH = H_3PO_3 + 3HI$$

$$\underset{\text{(bazơ)}}{2KBr} + \underset{\text{(axit)}}{AlBr_3} = K[AlBr_4]$$

$$\underset{\text{(bazơ)}}{2KI} + \underset{\text{(axit)}}{HgI_2} = K_2[HgI_4]$$

Khả năng hòa tan của muối phụ thuộc và hai yếu tố chủ yếu sau :

- Năng lượng mạng lưới của tinh thể (E_m) .
- Năng lượng hidrat hóa của ion (E_h) .

Năng lượng mạng lưới tăng độ hòa tan của muối giảm, ngược lại năng lượng hidrat hóa của ion tăng độ hòa tan của muối tăng. Ví dụ :

- Năng lượng hidrat hóa của ion Na^+ là 95 kcal/mol, độ hòa tan của muối natri halogenua phụ thuộc vào năng lượng mạng lưới tinh thể :

	NaF	NaCl	NaBr	NaI
Năng lượng mạng lưới (kcal/mol)	216	184	176	165
Độ hòa tan (mol/lit)	1,1	5,8	8,6	11,8

Năng lượng mạng lưới giảm nên độ hòa tan của muối tăng .

- Cùng loại muối florua của kim loại kiềm thổ :

	Ca^{2+}	Sr^{2+}	Ba^{2+}
Năng lượng hidrat hóa của ion M^{2+} (kcal/mol)	377	342	308
Hợp chất florua	CaF_2	SrF_2	BaF_2
Năng lượng mạng lưới (kcal/mol)	624	588	566
Độ tan (mol/lít)	$2,2.10^{-4}$	$9,2.10^{-4}$	$8,3.10^{-3}$

Như vậy độ hòa tan của muối tăng từ CaF_2 đến BaF_2 quyết định bởi sự giảm năng lượng mạng lưới của tinh thể.

- Nếu cả bốn halogenua đều là hợp chất ion thì độ tan của muối theo trật tự iotua > bromua > clorua > florua, vì trong trường hợp này yếu tố quyết định là năng lượng mạng.

WWW.LACEBOOK.COM/DAYKEM.QUYNHON

lưới giảm xuống khi bán kính ion tăng. Từ đó chúng ta hiểu tại sao CaF_2 khó tan hơn so với muối canxi của các halogen còn lại.

- Nhưng nếu bản chất cộng hóa trị của liên kết bắt đầu có ảnh hưởng lớn thì thứ tự độ hòa tan có thể ngược lại, nghĩa là muối florua lại tan nhiều hơn, muối iotua lại tan ít hơn đó là trường hợp muối halogenua của Ag^+ và Hg_2^{2+} :

	$AgF^{(a)}$	AgCl	AgBr	AgI
Tích số tan :	tan	$1,78.10^{-10}$	$5,3.10^{-13}$	$8,3.10^{-17}$

(a) Độ tan của $AgF..2H_2O$ ở 20^0C : 172 gam / 100 gam H_2O .

	Hg_2F_2	Hg_2Cl_2	Hg_2Br_2	Hg_2I_2
Tích số tan :	-	$1,3.10^{-18}$	$5,8.10^{-23}$	$4,5.10^{-29}$

Điều chế các halogenua bằng các phương pháp sau :

- Cho nguyên tố tác dụng trực tiếp với các halogen .
- Cho kim loại tác dụng với HF , HCl , HBr .
- Khử nước các halogenua ngậm nước bằng cách đun nóng các hidrat trong chân không hoặc nhờ có thionyl clorua :

$$CrCl_3.6H_2O + 6SOCl_2 = CrCl_3 + 6SO_2\uparrow + 12HCl$$

- Cho oxit kim loại tác dụng với các hợp chất của halogen, ví dụ :

$$2BeO + CCl_4 = 2BeCl_2 + CO_2\uparrow$$

$$GeO_2 + 2CaF_2 + 2H_2SO_4 = GeF_4 + 2CaSO_4\downarrow + 2H_2O$$

5.8. Oxit các halogen

- Các halogen tạo ra với oxi một số hợp chất lưỡng tố. Những hợp chất này có độ bền khác nhau, nhưng nói chung đều kém bền, có hoạt tính hóa học cao và đều có tính oxi hóa mạnh.
- Dựa vào độ âm điện của nguyên tố kết hợp, độ âm điện của flo lớn hơn oxi nên trong các hợp chất của flo với oxi, nguyên tố oxi mang bậc oxi hóa dương, nên hợp chất flo với oxi không gọi là oxit ; còn các hợp chất của oxi với các halogen còn lại , nguyên tố oxi mang bậc oxi hóa âm, nên *gọi là oxit*.

(1) Các hợp chất của flo với oxi

Flo tạo ra các hợp chất có công thức chung là O_nF_2 (n = 1÷4) có dạng :

OF_2 (F–O–F) O_2F_2 (F–O–O–F)

O_3F_2 (F–O–O–O–F) O_4F_2 (F–O–O–O–O–F)

nhưng không phải là oxit axit .

Oxi diflorua (OF_2)

- Phân tử OF_2 có dạng góc, độ dài liên kết $d(O \leftrightarrow F)$ là 1,41Å , góc hóa trị $\angle(FOF)$ bằng $100,6^0$ được xác định bằng quang phổ hồng ngoại.

WWW.FREEBOOKCOMDAYKEMQUYNHON

- Ở điều kiện thường là chất khí không màu, rất độc; nhiệt độ nóng chảy $-144,8^0C$ nhiệt độ sôi $-223,8^0C$, khối lượng riêng ở điểm sôi là 1,53 gam/ml. Ở dạng lỏng có màu vàng tươi.
- Khi nguội không tác dụng với thủy tinh và nói chung khả năng phản ứng thấp so với flo, khi đun nóng OF_2 khô bị phân hủy :

$$2OF_2\,(\text{khô}) = 2F_2 + O_2$$

nên lại ăn mòn thủy tinh tạo ra SiF_4 và O_2 .

- Là chất oxi hóa mạnh và cũng là chất flo hóa mạnh. Phản ứng chậm với nước lạnh nhưng nhanh với hơi nước :

$$OF_2 + H_2O\,(\text{hơi}) = 2HF + O_2$$

- Oxi diflorua được điều chế bằng cách cho flo tác dụng với dung dịch NaOH 2% :

$$2F_2 + 2NaOH = 2NaF + OF_2 + H_2O$$

Dioxi diflorua (O_2F_2)

- Phân tử dioxi diflorua có cấu tạo giống phân tử H_2O_2 , độ dài liên kết $d(O \leftrightarrow F)$ là 575Å , và $d(O \leftrightarrow O)$ là 1,27 Å .
- Ở nhiệt độ không khí lỏng là chất rắn màu da cam, nóng chảy ở $-163,5^0C$ chuyển sang dạng lỏng màu vàng nhạt, sôi ở -57^0C ở dạng khí màu hung nhạt.
- Khi đun nóng ở nhiệt độ cao hơn nhiệt độ sôi O_2F_2 bị phân hủy thành nguyên tố :

$$O_2F_2 \xrightarrow{\text{đun nóng}} O_2 + F_2$$

- Dioxi diflorua được điều chế khi phóng điện êm qua hỗn hợp gồm O_2 và F_2 :

$$F_2 + O_2 \xrightarrow{\text{phóng điện}} O_2F_2$$

Các hợp chất trioxi diflorua O_3F_2, tetraoxi diflorua O_4F_2

- Trioxi diflorua là chất lỏng màu đỏ nâu, phân hủy ở nhiệt độ thấp tạo ra O_2F_2 :

$$2O_3F_2 = 2O_2F_2 + O_2$$

- Tetraoxi diflorua là chất rắn màu đỏ nâu, phân hủy ở nhiệt độ thấp tạo ra O_3F_2 :

$$2O_4F_2 = 2O_3F_2 + O_2$$

(2) *Các oxit của clo*

Clo tạo ra các oxit :

$$Cl_2O \ , \ ClO_2 \ , \ Cl_2O_6 \ , \ Cl_2O_7.$$

Các oxit của clo đều không tạo ra trực tiếp từ clo và oxi , chỉ được điều chế bằng phương pháp gián tiếp. Nói chung đều là hợp chất thu nhiệt, có khả năng phản ứng cao, không bền dễ nổ, có tính oxi hóa mạnh .

Diclo oxit (Cl_2O)

- Phân tử Cl_2O có dạng góc , độ dài liên kết $d(Cl \leftrightarrow O)$ là 1,71 Å, góc hóa trị $\angle(ClOCl) = 111^0$. Là phân tử phân cực , có độ dài lưỡng cực là 0,16Å .

WWW.FACEBOOK.COM/HOA.KEM.QUYHON

◦ Diclo oxit dễ ngưng thành thể lỏng màu nâu đỏ, nhiệt độ nóng chảy – 121^{0}C , nhiệt độ sôi +3,8^{0}C.

◦ Dễ bị phân hủy và gây hiện tượng nổ, khi phân hủy tạo ra Cl_2 và O_2 :

$$2Cl_2O = 2Cl_2 + O_2$$

vì vậy tác dụng mạnh với nhiều đơn chất và hợp chất chứa hidro chẳng hạn như cao su, các hợp chất hữu cơ khác... Các kim loại kiềm, photpho, asen tiếp xúc với Cl_2O sẽ bốc cháy tạo ra oxit và hợp chất clorua :

$$4Na + Cl_2O = Na_2O + 2NaCl$$

◦ Tan trong nước, phản ứng với nước tạo ra axit hipoclorơ, tác dụng với kiềm tạo ra muối hipoclorit, nên Cl_2O được xem là ***anhidrit hipoclorơ*** :

$$Cl_2O + H_2O = 2HOCl$$

$$Cl_2O + NaOH = 2NaOCl$$

◦ Diclo oxit được điều chế bằng cách cho Clo lạnh tác dụng với HgO vừa mới kết tủa :

$$HgO + 2Cl_2 = HgCl_2 + Cl_2O$$

Clo dioxit (ClO_2)

◦ Phân tử ClO_2 có cấu trúc dạng góc, khoảng cách d(Cl ⟷ O) là 1,49Å , góc ∠(OClO)= 116,5^{0}C. Là phân tử phân cực, độ dài lưỡng cực là 0,35Å. Ở điều kiện thường là chất khí màu vàng lục, hóa lỏng ở +9,9^{0}C tạo ra chất lỏng màu đỏ nâu ; hóa rắn ở –76^{0}C thành chất rắn màu đỏ da cam. Khối lượng riêng dạng hơi ứng với công thức ClO_2.

◦ Là hợp chất thu nhiệt nên kém bền, khi đun nóng nhẹ đã bị phân hủy tạo ra O_2 và Cl_2 :

$$ClO_2 = Cl_2 + 2O_2$$

Do kém bền nên ClO_2 rất hoạt động về mặt hóa học và là chất oxi hóa mạnh.

◦ Dễ tan trong nước và phản ứng chậm với nước khi để ngoài ánh sáng :

$$6ClO_2 + 3H_2O \xrightarrow{\text{ánh sáng}} HCl + 5HClO_3$$

◦ Trong môi trường kiềm tạo ra hỗn hợp muối clorit và muối clorat :

$$2ClO_2 + 2OH^- = ClO_2^- + ClO_3^- + H_2O$$

vì vậy ClO_2 được xem là ***anhidrit hỗn tạp*** của axit clorơ $HClO_2$ và axit cloric $HClO_3$.

◦ Trong môi trường axit tạo ra hỗn hợp gồm HCl và $HClO_3$:

$$2ClO_2 + 2H^+ = Cl^- + ClO_3^- + H_2O$$

◦ Clo dioxit được điều chế bằng các phương pháp sau :

– Cho H_2SO_4 đặc tác dụng với kali clorat $KClO_3$:

$$KClO_3 + H_2SO_4\,(\text{đặc}) = HClO_3 + KHSO_4$$

$$3HClO_3 = HClO_4 + H_2O + 2ClO_2$$

– Cho H_2SO_4 loãng tác dụng với hỗn hợp gồm kali clorat và axit oxalic :

$$2KClO_3 + H_2C_2O_4 + H_2SO_4\,\text{loãng} = K_2SO_4 + 2CO_2 + 2ClO_2 + 2H_2O$$

– Trong công nghiệp điều chế bằng cách cho SO_2 hoặc NO_2 tác dụng với natri clorat $NaClO_3$:

$$NaClO_3 + NO_2 = NaNO_3 + ClO_2$$

WWW.LEBOOK.COM.VN

$$NaClO_3 + SO_2 = Na_2SO_4 + 2ClO_2$$

hoặc $$2NaClO_3 + SO_2 + H_2SO_4 = 2NaHSO_4 + 2ClO_2$$

- Trong thực tế , ClO_2 được dùng để tẩy trắng bột giấy , tiệt trùng nước.

Clo trioxit (ClO_3)

- Là chất lỏng màu đỏ thẫm , hóa rắn ở 3^0C. Việc xác định phân tử khối cho thấy phân tử chất này ở dạng kép Cl_2O_6 có tính nghịch từ, ở trạng thái hơi cân bằng

$$Cl_2O_6 \rightleftharpoons 2ClO_3$$

chuyển dịch về phía phải, vì vậy ở trạng thái khí gồm những phân tử thuận từ ClO_3 .

- Cl_2O_6 kém bền, phân hủy chậm và dễ gây nổ :

$$Cl_2O_6 = 2ClO_2 + O_2$$

- Phản ứng mạnh với nước tạo ra hỗn hợp axit cloric và axit pecloric :

$$Cl_2O_6 + H_2O = HClO_3 + HClO_4$$

vì vậy Cl_2O_6 được xem là ***anhidrit hỗn tạp*** của $HClO_3$ và $HClO_4$.

- Trong dung dịch kiềm tạo ra hỗn hợp hai muối :

$$Cl_2O_6 + 2NaOH = NaClO_3 + NaClO_4 + H_2O$$

- Cl_2O_6 được điều chế bằng cách cho ozon tác dụng với ClO_2 :

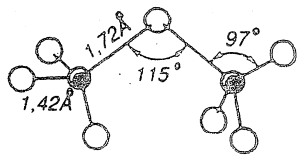
$$6ClO_2 + 2O_3 = 3Cl_2O_6$$

Diclo heptoxit (Cl_2O_7)

- Phân tử Cl_2O_7 có cấu tạo gồm 2 hình tứ diện có chung đỉnh như trên hình 47. Tâm hai tứ diện là hai nguyên tử clo, nguyên tử O ở đỉnh chung của hai tứ diện đó.

- Ở điều kiện thường Cl_2O_7 là chất lỏng không màu, dạng dầu, hóa rắn ở -90^0C và sôi ở 83^0C. Bền nhất trong tất cả các oxit của clo nhưng không thật bền, khi đun nóng đến 120^0C sẽ phân hủy và gây nổ.

- Là chất oxi hóa nhưng tính oxi hóa thể hiện kém nhất trong các oxit của clo.



Hình 47. Sơ đồ cấu tạo phân tử Cl_2O_7

- Tan chậm trong nước tạo thành axit pecloric :

$$Cl_2O_7 + H_2O = 2HClO_4$$

như vậy Cl_2O_7 là anhidrit của axit pecloric nên gọi là ***anhidit pecloric***.

- Anhidrit pecloric được điều chế bằng cách cho P_4O_{10} khử nước của axit pecloric :

$$4HClO_4 + P_4O_{10} = 2Cl_2O_7 + 4HPO_3$$

(axit metaphotphoric)

sau đó chưng cất trong chân không thu được Cl_2O_7 tinh khiết .

WWW.FREEBOOK.COM.VN DIỄN ĐÀN EBOOK MIỄN PHÍ QUY NHƠN

(3) Oxit của brom

Các oxit của brom đều khó điều chế do rất không bền . Hiện nay chỉ mới biết được một số như sau :

$$Br_2O \ , \ BrO_2 \ , \ Br_2O_6 \ , \ Br_3O_8 \ .$$

Dibrom oxit (Br_2O)

- Là chất lỏng màu đỏ nâu , chỉ bền dưới nhiệt độ -40^0C , hóa rắn ở $-17,5^0C$, bắt đầu phân hủy ở -16^0C thành nguyên tố :

$$2Br_2O = 2Br_2 + O_2$$

- Tác dụng với nước tạo ra axit hipobromơ HOBr :

$$Br_2O + H_2O = 2HOBr$$

- Tác dụng với kiềm tạo ra muối hipobromit :

$$Br_2O + 2NaOH = 2NaOBr + H_2O$$

- Dibrom oxit tinh khiết được tạo ra khi nhiệt phân BrO_2 trong chân không :

$$BrO_2 \xrightarrow{\text{nhiệt phân trong chân không}} Br_2O$$

hoặc khi cho brom tác dụng với HgO khô ở 50-100^{0}C (hoặc cho brom qua huyền phù HgO trong CCl_4) :

$$HgO + Br_2 \longrightarrow Br_2O$$

Brom dioxit (BrO_2)

- Là chất rắn màu vàng tươi, chỉ bền dưới nhiệt độ -40^0C. Phân hủy ở 0^0C thành nguyên tố :

$$2BrO_2 = Br_2 + 2O_2$$

- Brom dioxit được điều chế khi phóng điện qua hỗn hợp gồm hơi brom và oxi ở nhiệt độ không khí lỏng :

$$Br_2 + 2O_2 = 2BrO_2$$

Dibrom hexaoxit (Br_2O_6) hay tribrom octaoxit (Br_3O_8)

- Công thức loại oxit này chưa được xác định rõ, hoặc là Br_2O_6 hay BrO_3 hoặc là Br_3O_8. Là chất rắn dạng tinh thể hình kim không màu, rất không bền ở nhiệt độ thường, chỉ bền ở nhiệt độ thấp hơn -80^0C .
- Tác dụng với nước tạo ra dung dịch không màu có tính axit và tính oxi hóa.
- Được điều chế bằng cách cho O_3 dư tác dụng với brom khan :

$$6O_3 + 3Br_{2\,(khan)} = 2Br_3O_8 + O_2$$

(4) Oxit của iot

Iot tạo ra các oxit I_2O_4 , I_4O_9 , I_2O_5 . Quan trọng nhất là I_2O_5 .

Diiot tetraoxit (I_2O_4)

- Diiot tetraoxit được coi là muối bazơ của iot hóa trị 3 [$IO^+(IO_3)^-$] (iodyl iodat).

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEMQUYNHON

- Là chất bột màu vàng, bị phân hủy ở nhiệt độ cao trên 130°C thành I_2O_5 và I_2 ; là chất oxi hóa :

$$5IO(IO_3) \overset{>130^0C}{=} 4I_2O_5 + I_2$$

- Không tan trong nước lạnh , tan một phần trong nước nóng tạo ra axit iodic :

$$5I_2O_4 + 4H_2O = 8HIO_3 + I_2$$

- Trong dung dịch bazơ tạo ra muối iotua và iodat, do phản ứng trung hòa HIO_3 và iot tự oxi hóa -khử trong môi trường kiềm :

$$15I_2O_4 + 30NaOH = 25NaIO_3 + 5NaI + 15H_2O$$

Tetraiot nonaoxit (I_4O_9)

- Được coi là muối iodat của iot $I(IO_3)_3$. Là chất bột màu vàng, chảy rữa trong không khí, trên 75°C bị phân hủy theo phương trình :

$$I(IO_3)_3 \overset{>75^0C}{=} I_2O_5 + I_2 + 2O_2\uparrow$$

nếu nung ở nhiệt độ trên 300°C phân hủy thành nguyên tố .

- I_4O_9 được điều chế bằng cách cho O_3 tác dụng với I_2 :

$$3O_3 + 2I_2 = I_4O_9$$

Diiot pentoxit (I_2O_5)

- Là chất rắn màu trắng, bền, trên 300°C mới nóng chảy và mới bị phân hủy :

$$2I_2O_5 \overset{>300^0C}{=} 2I_2 + 5O_2$$

- Là chất có tính oxi hóa, tác dụng với chất khử tạo ra iot :

$$I_2O_5 + 5CO = 2I_2 + 5CO_2$$
$$4I_2O_5 + 5H_2S = 4I_2 + 5H_2SO_4$$
$$I_2O_5 + 10HCl = I_2 + Cl_2 + 5H_2O$$

- Tác dụng với H_2O và với dung dịch bazơ tạo ra axit iodic HIO_3 và muối tương ứng :

$$I_2O_5 + H_2O = 2HIO_3$$
$$I_2O_5 + 2NaOH = 2NaIO_3 + H_2O$$

Như vậy I_2O_5 là *anhidrit iodic* .

- Anhidrit iodic được điều chế bằng cách dùng H_2SO_4 đặc khử nước của HIO_3 :

$$2HIO_3 \overset{>250^0C}{=} I_2O_5 + H_2O$$

- Một trong những ứng dụng của I_2O_5 là dùng trong hóa học phân tích để xác định CO

$$5CO + I_2O_5 = I_2 + 5CO_2$$

lượng I_2 tạo thành được chuẩn độ bằng phương pháp iot.

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEM.QUYNHON

5.9. Axit chứa oxi của các halogen

- Các halogen tạo ra các oxi axit sau :

F	:	HOF			
Cl	:	HOCl	$HClO_2$	$HClO_3$	$HClO_4$
Br	:	HOBr		$HBrO_3$	$HBrO_4$
I	:	HOI		HIO_3	$HIO_4.2H_2O$ (H_5IO_6)

- Các oxi axit nêu trên có những đặc tính chung sau :
  - Đều có tính axit.
  - Đều có tính oxi hóa mạnh.
  - Muối của các axit đó đều có tính oxi hóa mạnh.
- Trong các oxi axit của các halogen thì các oxi axit của clo và muối tương ứng là quan trọng hơn cả và có nhiều ứng dụng trong thực tế.

(1) Axit hipohalogenơ (HXO) và muối hipohalogenit

Axit hipofloro (HOF)

- Ở điều kiện thường là chất khí không màu ; nhiệt độ nóng chảy -117^0C.
- Trên 20^0C phân hủy theo phương trình :

$$2HOF = 2HF + O_2$$

- Không thể hiện tính axit, khi tác dụng với nước không tạo ra ion H_3O^+ mà phản ứng theo phương trình :

$$HOF + H_2O = HF + H_2O_2$$

- Tác dụng với dung dịch kiềm tạo ra muối florua :

$$HOF + 2NaOH = NaF + NaHO_2 + H_2O$$

- Có tính oxi hóa mạnh, oxi hóa iotua thành iot :

$$HOF + 2HI = I_2 + HF + H_2O$$

- HOF được điều chế bằng cách cho flo tiếp xúc với bề mặt nước đá :

$$F_2 + H_2O \text{ (nước đá)} = HOF + HF$$

Axit hipocloro (HOCl)

- Là axit yếu, không bền chỉ tồn tại trong dung dịch loãng :

$$HOCl + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OCl^- \qquad K = 5.10^{-8}$$

Bị phân hủy dưới tác dụng của ánh sáng :

$$2HOCl = 2HCl + O_2\uparrow$$

- Tác dụng với dung dịch kiềm tạo ra muối hipoclorit :

$$HOCl + NaOH = NaOCl + H_2O$$

$$HOCl + NH_3 = NH_4OCl$$

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEM.QUYNHON

- Có tính oxi hóa mạnh thể hiện ở thế oxi hóa – khử chuẩn sau :

$$HOCl + H^+ + 2e \rightleftharpoons Cl^- + H_2O \qquad E^0 = +1,5V$$
$$2HOCl + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons Cl_2\uparrow + 2H_2O \qquad E^0 = +1,63V$$

chẳng hạn oxi hóa được $HCl \rightarrow Cl_2$; $HI \rightarrow I_2$; $H_2O_2 \rightarrow O_2$; $S^{2-} \rightarrow SO_4^{2-}$ ...

$$HOCl + HCl = Cl_2\uparrow + H_2O$$
$$HOCl + 2HI = I_2 + HCl + H_2O$$
$$HOCl + H_2O_2 = HCl + O_2\uparrow + H_2O$$
$$4HOCl + K_2S = K_2SO_4 + 4HCl$$

- So với thế điện cực chuẩn sau đây :

$$O_2 + 4H^+ + 4e \rightleftharpoons 2H_2O \qquad E^0 = +1,23V$$

ta hiểu được tại sao nước clo lại dễ bị phân hủy theo phương trình :

$$2HOCl = 2HCl + O_2\uparrow$$
$$4HOCl = 2Cl_2\uparrow + O_2\uparrow + 2H_2O$$

- HOCl được điều chế bằng các phương pháp sau :
  - Cho clo tan vào nước được dung dịch nước Clo :
  $$Cl_2 + H_2O \rightleftharpoons HCl + HOCl$$
  - Cho H_2SO_4 loãng tác dụng với NaOCl :
  $$NaOCl + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + HOCl$$
  - Cho khí Cl_2 qua huyền phù HgO trong CCl_4 :
  $$2Cl_2 + 2HgO + H_2O = 2HOCl + Hg_2OCl_2$$
  - Cho khí Cl_2 qua huyền phù $CaCO_3$ trong nước :
  $$Cl_2 + H_2O \rightleftharpoons HCl + HOCl$$
  $$CaCO_3 + 2HCl = CaCl_2 + CO_2\uparrow + H_2O$$

Chưng cất hỗn hợp thu được dung dịch loãng HOCl .

Axit hipobromơ (HOBr)

- Là axit yếu, kém bền, chỉ biết trong dung dịch loãng :

$$HOBr + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OBr^- \qquad K = 2,5.10^{-9}$$

- Ở nhiệt độ thường phân hủy theo phương trình :

$$5HOBr = HBrO_3 + 2Br_2 + 2H_2O$$

nhưng khi đun nóng đến 100^0C sẽ phân hủy theo phương trình :

$$3HOBr \xrightarrow{\sim 100^0C} HBrO_3 + 2HBr$$

- Tác dụng với dung dịch kiềm tạo ra muối hipobromit :

$$HOBr + KOH = KOBr + H_2O$$

khi tăng nhiệt độ phản ứng xảy ra theo phương trình :

$$3HOBr + 3KOH = 2KBr + KBrO_3 + 3H_2O$$

- Có tính oxi hóa mạnh trong môi trường axit hoặc kiềm, với thế oxi hóa – khử chuẩn như sau :

$$2HOBr + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons Br_2 + 2H_2O \qquad E^0 = +1,59V$$

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEM.QUYNHON

$$OBr^- + 2H_2O + 2e \rightleftharpoons Br_2 + 2OH^- \qquad E^0 = +0,76V$$

chẳng hạn oxi hóa $HBr \rightarrow Br_2$, iotua $I^- \rightarrow I_2$, $H_2O_2 \rightarrow O_2$ và H_2O ...

$$HOBr + HBr\ (\text{đặc}) = Br_2 + H_2O$$
$$HOBr + 2HI\ (\text{đặc}) = HBr + I_2 + H_2O$$
$$HOBr + H_2O_2 = HBr + H_2O + O_2\uparrow$$

- HOBr được điều chế bằng các phương pháp :

– Cho Br_2O tác dụng với nước :

$$Br_2O + H_2O = 2HOBr$$

– Thủy phân BrF :

$$BrF + H_2O = HF + HOBr$$

– Cho Br_2 tác dụng với huyền phù HgO trong CCl_4 :

$$2Br_2 + 2HgO + H_2O = 2HOBr + Hg_2OBr_2$$

Axit hipoiotơ (HOI)

- Rất không bền, chỉ biết trong dung dịch loãng. Dung dịch có màu lam nhạt.
- Là chất lưỡng tính, tính bazơ trội hơn tính axit :

$$HOI + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OI^- \qquad K = 2,3.10^{-11}$$
$$IOH \rightleftharpoons I^+ + OH^- \qquad K = 3,0.10^{-10}$$

- Trong dung dịch nước ở nhiệt độ thường bị phân hủy theo phương trình :

$$5HOI = HIO_3 + 2I_2 + 2H_2O$$

- Trong dung dịch kiềm :

$$3HOI + 3KOH = 2KI + KIO_3 + 3H_2O$$

- Có tính oxi hóa với thế điện cực chuẩn sau :

$$2HOI + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons I_2 + 2H_2O \qquad E^0 = +1,45V$$
$$OI^- + H_2O + 2e \rightleftharpoons I^- + 2OH^- \qquad E^0 = +0,49V$$

- HIO có thể được điều chế bằng các phương pháp sau :

– Thủy phân ICl , $IClO_4$:

$$ICl + H_2O = HCl + HOI$$
$$IClO_4 + H_2O = HClO_4 + HOI$$

– Cho I_2 tác dụng với huyền phù HgO trong CCl_4 :

$$2I_2 + 2HgO + H_2O = 2HOI + Hg_2OI_2$$

Tóm tắt về axit hipohalogenơ (HXO)

- Trừ HOF, các chất còn lại đều kém bền :

HOF	HOCl	HOBr	HOI
bền	kém bền , độ bền giảm →		

- Trừ F_2 , các halogen còn lại đều phản ứng với H_2O tạo ra HOX:

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEM.QUYNHON

$$Cl_2 + H_2O \rightleftharpoons HCl + HOCl \qquad K = 4{,}2.10^{-4}$$
$$Br_2 + H_2O \rightleftharpoons HBr + HOBr \qquad K = 7{,}2.10^{-9}$$
$$I_2 + H_2O \rightleftharpoons HI + HOI \qquad K = 2{,}0.10^{-13}$$

Khả năng tác dụng với nước giảm dần, đến iot cân bằng chủ yếu chuyển dịch sang trái. Nói cách khác, HOCl dễ oxi hóa HCl tạo ra Cl_2 nhưng khả năng tương tự hầu như không còn xảy ra ở HOI.

- Trong dung dịch nước các axit HOCl, HOBr , HOI đều có tính axit yếu, tính axit giảm dần, đến HOI có tính bazơ :

	HOCl	HOBr	HOI
K (HOX $\rightleftharpoons H^+ + XO^-$)	5.10^{-8}	$2{,}5.10^{-9}$	$2{,}3.10^{-11}$
K (XOH $\rightleftharpoons X^- + OH^-$)	–	–	3.10^{-10}

Tính axit giảm ↘, tính bazơ tăng ↗

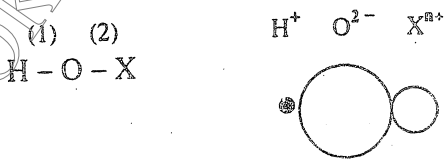
- Đều có tính oxi hóa, tính oxi hóa giảm dần từ HOCl đến HOI :

	HOCl	HOBr	HOI
E^0 ($2HOX + 2H^+ + 2e / X_2 + 2H_2O$) =	1,63V	1,59V	1,45V

Tính oxi hóa giảm ↘

Phụ chú 79. Quá trình phân ly của hợp chất $X(OH)_n$ có thể giải thích theo sơ đồ Cotxen như sau :

- Sơ đồ Cotxen giả định các ion X^{n+} và ion O^{2-} dưới dạng những quả cầu cứng :



bán kính ion H^+ rất bé so với ion O^{2-} do đó khoảng cách giữa hạt nhân ion H^+ và ion O^{2-} được xem bằng bán kính ion O^{2-} .

- Khuynh hướng phân ly của hợp chất HOX phụ thuộc vào độ bền liên kết O–X và O–H:
  - Nếu liên kết O–X bền hơn thì phân ly theo hướng (1) (tách ion H^+).
  - Nếu liên kết O–H bền hơn thì phân ly theo hướng (2) (tách ion OH^-).
  - Nếu độ bền cả 2 liên kết tương đương thì phân ly theo cả 2 hướng (lưỡng tính)
- Liên kết O–X càng bền khi điện tích X^{n+} càng lớn và bán kính càng bé. Nói cách khác khi điện tích ion X^{n+} tăng và bán kính giảm, sẽ làm suy yếu liên kết O–H, ion H^+ sẽ bị đẩy ra khỏi phân tử do lực đẩy tĩnh điện .

Vì vậy khi nguyên tố trung tâm có bậc oxi hóa càng cao và bán kính giảm thì hợp chất có tính axit càng lớn. Ví dụ :

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEM.QUYHON

HOCl HOBr HOI

$r(Cl^+) < r(Br^+) < r(I^+)$

Bán kính X^{n+} tăng , tính axit giảm

Trong trường hợp trên , điện tích không đổi , nên tính axit phụ thuộc và bán kính ion X^+ tác dụng đẩy tĩnh điện của X^+ đối với ion H^+ bị suy yếu nên tính axit giảm.

(2) Muối hipohalogenit (MXO)

◦ Các muối halogenit đều có tính oxi hóa mạnh, trong thực tế quan trọng hơn cả là muối hipoclorit. Các hóa phẩm nước Giaven và clorua vôi được dùng nhiều trong công nghiệp tẩy màu, tẩy vải sợi, tiệt trùng nước uống.

◦ Về nguyên tắc có thể điều chế các hipohalogenit bằng cách hòa tan halogen trong dung dịch kiềm theo phương trình tổng quát sau :

$$X_2 + 2OH^- \rightleftharpoons X^- + OX^- + H_2O$$

◦ Các ion hipohalogenit trong dung dịch kiềm có khuynh hướng phân hủy theo phương trình :

$$3XO^- = 2X^- + XO_3^-$$

– Với clo khuynh hướng phân hủy trên xảy ra khi đun nóng trên 75^0C; với brom quá trình phân hủy trên đã bắt đầu xảy ra ngay ở nhiệt độ thường vì vậy dung dịch hipobromit được điều chế và bảo quản ở gần 0^0C là tốt nhất, ở nhiệt độ khoảng $50–80^0C$ phân hủy gần như hoàn toàn :

$$3Br_2 + 6OH^- = 5Br^- + BrO_3^- + 3H_2O$$

– Với iot, tốc độ phân hủy cao, nên khi cho I_2 tan trong dung dịch kiềm tạo ra ion IO_3^- với hiệu suất lớn :

$$3I_2 + 6OH^- = 5I^- + IO_3^- + 3H_2O$$

Nước Gia ven

◦ Nước Giaven là dung dịch của NaCl và NaOCl được điều chế bằng các phương pháp sau :

– Cho khí clo tác dụng với dung dịch NaOH loãng ở nhiệt độ thường :

$$2NaOH + Cl_2 = NaCl + NaOCl + H_2O$$

– Trong công nghiệp điều chế bằng cách điện phân dung dịch muối ăn 20% không có màng ngăn hai điện cực, với dương cực bằng than chì, âm cực bằng sắt :

$$NaCl + H_2O \xrightarrow{\text{điện phân}} NaOCl + H_2\uparrow$$

Sản phẩm còn chứa nhiều NaCl nên dung dịch thu được gồm NaCl + NaOCl + H_2O.

◦ Khi chưng cất dung dịch natri hipoclorit dưới áp suất thấp, NaOCl tách ra ở dạng hydrat tinh thể $NaOCl . H_2O$.

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEMQUYNHON

- Bền hơn HOCl , nhưng cũng dễ bị nhiệt phân hủy :

$$2NaOCl = 2KCl + O_2\uparrow$$

nếu đun nóng đến 70°C bị phân hủy thành muối clorat :

$$3NaOCl \xrightarrow{70^0C} 2NaCl + NaClO_3$$

- Dung dịch nước Gia ven có tính kiềm do phản ứng thủy phân :

$$NaOCl + H_2O \rightleftharpoons NaOH + HOCl$$

- Có tính oxi hóa trong các môi trường, oxi hóa $S^{2-} \rightarrow SO_4^{2-}$; $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$; $HCl \rightarrow Cl_2$; $H_2O_2 \rightarrow O_2$; $NH_3 \rightarrow N_2$ ...

- Nước Gia ven có tác dụng tẩy màu do CO_2 trong không khí phản ứng với NaOCl tạo ra HOCl, chất này đóng vai trò chủ yếu trong quá trình oxi hóa các chất tạo màu :

$$NaOCl + CO_2 + H_2O = NaHCO_3 + HOCl$$

Trong phòng thí nghiệm cũng dùng nước Giaven để điều chế khí clo khi cho tác dụng với HCl đặc.

Clorua vôi

- Khi cho vôi tôi bột ẩm hấp thụ khí clo, hoặc khi cho khí clo tác dụng với huyền phù $Ca(OH)_2$ trong nước tạo ra chất rắn màu trắng ngà, hôi mùi clo. Sản phẩm của quá trình đó gọi là *clorua vôi* cũng gọi là *bột tẩy* :

$$2Cl_2 + 2Ca(OH)_2 = Ca(OCl)_2 + CaCl_2 + 2H_2O$$

Từ phản ứng trên cho thấy đồng thời với $Ca(OCl)_2$ còn có $CaCl_2$, do đó hóa phẩm kỹ thuật thu được có thể xem là hợp chất tạp chức canxi clorua hipoclorit Cl–Ca–OCl nên thường viết dưới dạng :

$$Ca(OH)_2 + Cl_2 = CaOCl_2 + H_2O$$

- Hàm lượng clo trong clorua vôi tính theo lượng clo tự do thoát ra khi cho tác dụng với axit loãng gọi là "*lượng clo hiệu lực*". Kết quả phân tích lượng clo hiệu lực trong bột tẩy có trên thị trường khoảng 35-40%.

- Nếu clo hóa một huyền phù $Ca(OH)_2$ ở 30°C sẽ thu được phần lớn $Ca(OCl)_2$ dạng tinh thể có khoảng 45–70% clo hiệu lực.

- Bột tẩy là chất rắn ít tan trong nước, không bị chảy rữa, sự phân ly ion hipoclorit đã gây ra tính oxi hóa mạnh của bột tẩy (cũng như của nước Giaven), chẳng hạn :

– Oxi hóa ion Fe^{2+} thành Fe^{3+} :

$$HOCl + 2Fe^{2+} + H^+ = 2Fe^{3+} + Cl^- + H_2O$$

– Oxi hóa ion I^- thành I_2 :

$$HOCl + 2I^- + H^+ = I_2 + Cl^- + H_2O$$

– Oxi hóa PbO thành PbO_2 :

$$PbO + OCl^- = PbO_2 + Cl^-$$

WWW.FACEBOOK.COM/DAYHOA.QUYNHON

– Oxi hóa NH_3 thành N_2 :

$$2NH_3 + 3OCl^- = N_2 + 3Cl^- + 3H_2O$$

– Oxi hóa H_2O_2 thành O_2 :

$$H_2O_2 + OCl^- = O_2 + Cl^- + H_2O$$

– Oxi hóa $Mn(OH)_2$ thành pemanganat :

$$Mn(OH)_2 + OCl^- = 2MnO_4^- + 3Cl^- + H_2O$$

– Oxi hóa MnO_2 thành pemanganat :

$$2MnO_2 + 3OCl^- + 2OH^- = 2MnO_4^- + 3Cl^- + H_2O$$

– Oxi hóa $Cr(OH)_3$ thành cromat :

$$2Cr(OH)_3 + 3OCl^- + 4OH^- = 2CrO_4^{2-} + 3Cl^- + 5H_2O$$

◦ Trong không khí ẩm, clorua vôi bị phân hủy dần dần theo phương trình :

$$2CaOCl_2 + 2CO_2 + 2H_2O = CaCl_2 + Ca(HCO_3)_2 + 2HOCl$$

◦ Người ta cũng điều chế O_2 từ bột tẩy bằng cách phân hủy bột tẩy khi đun nóng với dung dịch $CoCl_2$ hay $Co(NO_3)_2$, clorua vôi sẽ phân hủy theo phương trình :

$$2CaOCl_2 \xrightarrow{Co^{2+}} 2CaCl_2 + O_2$$

Phụ chú 80. ◦ Việc sử dụng bột tẩy vào cuối thế kỷ 18 được xem như một cuộc cách mạng trong công nghiệp tẩy vải sợi, tuy nhiên thành phần hóa học của bột tẩy mới dần dần được xác định.

Đến năm 1935 bằng phương pháp phân tích quang phổ tia X mới dẫn đến kết luận cuối cùng rằng :

◦ Bột tẩy là hỗn hợp muối bazơ của canxi hipoclorit và muối bazơ không chảy rữa của canxi clorua :

$$Ca(OCl)_2.2Ca(OH)_2 \text{ với } CaCl_2.Ca(OH)_2.H_2O$$

thường được viết ở dạng :

$$Ca(OCl)_2 + CaCl_2.Ca(OH)_2 . H_2O$$

◦ Khi axit hóa bột tẩy bằng các dung dịch axit như HNO_3, H_2SO_4 , HCl xảy ra các quá trình sau :

$$\left\{\begin{array}{c} Ca(OCl)_2 \\ 4 \\ CaCl_2.Ca(OH)_2.H_2O \end{array}\right\} + \left\{\begin{array}{c} 3H_2SO_4 \\ 6HCl \\ 6HNO_3 \end{array}\right\} \rightarrow \left\{\begin{array}{c} 3CaSO_4 \\ 3CaCl_2 \\ 3Ca(NO_3)_2 \end{array}\right\} + 2Cl_2\uparrow + 5H_2O$$

Từ đó cho thấy lượng clo hiệu lực trong bột tẩy là 41% khá phù hợp với thực tế đã phân tích là 38%. Khi tiếp xúc với CO_2 có trong không khí ẩm, tạo ra hỗn hợp gồm $CaCO_3$, $CaCl_2$ và sản phẩm là Cl_2 và O_2 do HOCl phân hủy theo các phương trình sau đây đã gây ra tác dụng tẩy màu của bột tẩy :

$$Ca(OCl)_2 + CO_2 + H_2O = CaCO_3\downarrow + 2HOCl$$

$$CaCl_2.Ca(OH)_2.H_2O + CO_2 = CaCO_3\downarrow + CaCl_2 + 2H_2O$$

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEM.QUYNHON

Tổng quát : .

$$[Ca(OCl)_2 + CaCl_2.Ca(OH)_2 . H_2O] + 2CO_2 = 2CaCO_3 + CaCl_2 + 2HOCl + H_2O$$

sau đó :

$$2HOCl = 2HCl + O_2\uparrow$$

$$HOCl + HCl = Cl_2\uparrow + H_2O$$

(3) Axit cloro ($HClO_2$) và muối clorit

Trong các axit halogenơ HXO_2 chỉ mới biết được axit cloro $HClO_2$.

- Axit cloro không bền , không tách ra được ở trạng thái tự do, ngay cả trong dung dịch nước cũng đã bị phân hủy, là chất oxi hóa mạnh:

$$5HClO_2 = 4ClO_2 + HCl + 2H_2O$$

- Dung dịch $HClO_2$ là axit trung bình :

$$HClO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + ClO_2^- \qquad K = 1.10^{-2}$$

- $HClO_2$ có thể được điều chế bằng cách cho H_2SO_4 tác dụng với huyền phù $Ba(ClO_2)_2$ trong dung dịch nước , sau đó lọc tách $BaSO_4$:

$$Ba(ClO_2)_2 + H_2SO_4 = BaSO_4\downarrow + 2HClO_2$$

- Muối clorit các kim loại kiềm và kiềm thổ đều là chất tinh thể màu trắng, được điều chế bằng cách cho ClO_2 tác dụng với dung dịch bazơ :

$$2ClO_2 + 2KOH = KClO_2 + KClO_3 + H_2O$$

$$4ClO_2 + 2Ba(OH)_2 = Ba(ClO_2)_2 + Ba(ClO_3)_2 + 2H_2O$$

- Khi nung nóng, các muối clorit bị phân hủy theo các phương trình :

$$3KClO_2 = KCl + 2KClO_3$$

$$NaClO_2 = NaCl + O_2\uparrow$$

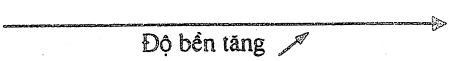
(4) Axit halogenic (HXO_3) và muối halogenat

Các axit halogenic gồm :

	$HClO_3$ ($HOClO_2$)	$HBrO_3$ ($HOBrO_2$)	HIO_3 ($HOIO_2$)
Tên axit	axit cloric	axit bromic	axit iodic
Tên muối	muối clorat	muối bromat	muối iodat

- Độ bền tăng từ $HClO_3$ đến HIO_3.

$HClO_3$ $\qquad$ $HBrO_3$ $\qquad$ HIO_3



– $HClO_3$ và $HBrO_3$ chỉ tồn tại trong dung dịch không quá 50% ; còn HIO_3 có thể tách ở trạng thái tự do, hoàn toàn bền ở nhiệt độ thường, kết tinh ở dạng tinh thể không màu (nhiệt độ nóng chảy $+110^0C$).

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEM.QUYNHON

– Đều bị phân hủy khi đun nóng :

$$3HClO_3 \xrightarrow{50^0C} 2ClO_2 + HClO_4 + H_2O$$

$$3HClO_3 \xrightarrow{sôi} HClO_4 + Cl_2\uparrow + 2O_2\uparrow + H_2O$$

$$4HBrO_3 \xrightarrow{sôi} 2Br_2 + 5O_2\uparrow + 2H_2O$$

– Khi đun nóng đến 240^{0}C, HIO_3 mất nước hoàn toàn tạo thành anhidrit I_2O_5 , nhưng quá 300^{0}C sẽ phân hủy thành I_2 và O_2 :

$$HIO_3 = 2I_2 + 5O_2\uparrow + 2H_2O$$

⊙ Đều có tính oxi hóa mạnh và tính oxi hóa giảm dần từ $HClO_3$ đến HIO_3 , thế điện cực chuẩn như sau :

$$2HClO_3 + 10H^+ + 10e \rightleftharpoons Cl_2 + 6H_2O \qquad E^0 = +1,468V$$

$$2HBrO_3 + 10H^+ + 10e \rightleftharpoons Br_2 + 6H_2O \qquad E^0 = +1,52V$$

$$2HIO_3 + 10H^+ + 10e \rightleftharpoons I_2 + 6H_2O \qquad E^0 = +1,195V$$

oxi hóa được nhiều chất vô cơ hoặc hữu cơ phụ thuộc vào nồng độ axit và mức độ khử của chất tác dụng. Giấy, bông đều bốc cháy trong $HClO_3$ ...

Oxi hóa SO_2 thành H_2SO_4 :

$$HXO_3 + 3SO_2 + 3H_2O = HX + 3H_2SO_4 \qquad (X : Cl , Br)$$

Oxi hóa Fe^{2+} thành Fe^{3+} :

$$HXO_3 + 6FeSO_4 + 3H_2SO_4 = 3Fe_2(SO_4)_3 + HX + 3H_2O \qquad (X : Cl , Br , I)$$

Oxi hóa cacbon thành CO_2 :

$$2HXO_{3\,đặc} + 3C = 2HX + 3CO_2\uparrow \qquad (X : Cl , Br)$$

⊙ Dễ tan trong nước, dung dịch đều có tính axit mạnh, lực axit của $HClO_3$, $HBrO_3$ gần với HCl và HNO_3 còn HIO_3 yếu hơn :

$$HXO_3 + H_2O = H_3O^+ + XO_3^- \qquad (X : Cl , Br , I)$$

tác dụng với bazơ tạo ra muối tương ứng :

$$HXO_3 + NaOH = NaXO_3 + H_2O$$

$$HXO_3 + NH_3 = NH_4XO_3$$

⊙ Các axit halogenic có thể được điều chế bằng các phương pháp sau :

– Cho muối bari tác dụng với H_2SO_4 :

$$Ba(XO_3)_2 + H_2SO_4 = BaSO_4\downarrow + 2HXO_3 \qquad (X : Cl , Br)$$

– Thủy phân XF_5 :

$$XF_5 + 3H_2O = 5HF + HXO_3 \qquad (X : Cl , Br , I)$$

– Dùng Cl_2 oxi hóa Br_2 :

$$Br_2 + 5Cl_2 + 6H_2O = 2HBrO_3 + 10HCl$$

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEMQUYNHON

– Cho I_2 tác dụng với HNO_3 loãng hoặc đặc nóng:

$$I_2 + 10HNO_{3(đặc\ nóng)} = 2HIO_3 + 10NO_2 \uparrow + 4H_2O$$

Các muối halogenat (XO_3^-)

◦ Các muối halogenat của kim loại kiềm, kim loại kiềm thổ đều dễ tan, đa số các iodat đều khó tan. Khả năng hòa tan các halogenat giảm dần từ clorat đến iodat. Dưới đây là tích số tan của một số muối halogenat khó tan.

Bảng 42

Tích số tan của một số halogenat

Kim loại	ClO_3^-	BrO_3^-	IO_3^-	Kim loại	ClO_3^-	BrO_3^-	IO_3^-
Mg^{2+}	–	–	3.10^{-3}	Cu^{2+}	–	–	$7,4.10^{-8}$
Ca^{2+}	–	–	7.10^{-7}	Ag^{+}	5.10^{-2}	$5,5.10^{-5}$	3.10^{-8}
Sr^{2+}	–	–	$3,3.10^{-7}$	Hg_2^{2+}	–	–	$2,5.10^{-14}$
Ba^{2+}	–	$5,5.10^{-6}$	$1,5.10^{-9}$	Co^{2+}	–	–	$1,1.10^{-14}$
Ni^{2+}	1.10^{-4}	–	$1,4.10^{-8}$	La^{3+}	–	3.10^{-3}	$6,2.10^{-12}$
Pb^{2+}	–	$3,2.10^{-4}$	$2,6.10^{-13}$	Zn^{2+}	–	–	$2,0.10^{-8}$

◦ Các muối halogenat đều có tính oxi hóa, ví dụ:

$$Ba(ClO_3)_2 + 12HCl_{đặc} = BaCl_2 + 6Cl_2 \uparrow + 6H_2O$$

$$NaBrO_3 + 2NH_3 \xrightarrow{400^oC} NaBr + N_2 \uparrow + 3H_2O$$

$$NaIO_3 + 12HCl_{đặc} = I_2 + 5Cl_2 \uparrow + 2NaCl + 6H_2O$$

nhưng thể hiện yếu hơn axit tương ứng và giảm từ ClO_3^- đến IO_3^-. Thế oxi hóa – khử chuẩn trong môi trường kiềm như sau:

$$ClO_3^- + 3H_2O + 6e \rightleftharpoons Cl^- + 6OH^- \quad E^0 = +0,63V$$

$$BrO_3^- + 3H_2O + 6e \rightleftharpoons Br^- + 6OH^- \quad E^0 = +0,61V$$

$$IO_3^- + 3H_2O + 6e \rightleftharpoons I^- + 6OH^- \quad E^0 = +0,26V$$

◦ Ở nhiệt độ cao, muối clorat thể hiện tính oxi hóa mạnh ngay cả trong môi trường kiềm do sự biến dạng anion. Ví dụ:

$$NaClO_3 + 3MnO_2 + 6KOH = NaCl + 3K_2MnO_4 + 3H_2O$$

◦ Các halogenat đều bền, đều kết tinh ở dạng tinh thể. Khi đun nóng bị phân hủy tạo ra O_2, nhưng phụ thuộc vào nhiệt độ tạo ra những sản phẩm khác nhau. Ví dụ:

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEMQUYNHON

$$4LiClO_3 \xrightarrow{270^0C} 3LiClO_4 + LiCl$$

$$2LiClO_3 \xrightarrow{400^0C} 2LiCl + 3O_2\uparrow \quad (\text{xúc tác } MnO_2)$$

$$2KBrO_3 \xrightarrow{>400^0C} 2KBr + 3O_2\uparrow$$

$$2KIO_3 \xrightarrow{>600^0C} 2KI + 3O_2\uparrow$$

- Các halogenat thường được điều chế bằng các cách sau :

– Cho halogen tác dụng với dung dịch kiềm nóng :

$$3X_2 + 6NaOH_{\text{nóng}} = NaXO_3 + 5NaX + 3H_2O \quad (X : Cl, Br, I)$$

– Điện phân dung dịch halogenua nóng :

$$NaX + 3H_2O \xrightarrow{\text{điện phân}} NaXO_3 + 3H_2\uparrow \quad (X : Cl, Br, I)$$

– Dùng phản ứng trao đổi trong dung dịch nước . Ví dụ :

$$Ba(OH)_2 + 2NH_4ClO_3 = Ba(ClO_3)_2 + 2NH_3\uparrow + H_2O$$

– Với bromat hoặc iodat khó tan :

$$Ba(ClO_3)_2 + 2KIO_3 = Ba(IO_3)_2\downarrow + 2KClO_3$$

– Cho Cl_2 oxi hóa Br_2 hoặc I_2 trong dung dịch kiềm nóng :

$$5Cl_2 + Br_2 + 12NaOH_{\text{đặc nóng}} = 2NaBrO_3 + 10NaCl + 6H_2O$$

$$5Cl_2 + I_2 + 12NaOH_{\text{đặc nóng}} = 2NaIO_3 + 10NaCl + 6H_2O$$

(5) Kali clorat ($KClO_3$)

Trong các muối halogenat thì $KClO_3$ là quan trọng nhất có nhiều ứng dụng trong thực tế.

- Là tinh thể kết tinh ở dạng lá mỏng. Bền trong không khí, ít tan trong nước, dung dịch thu được có môi trường trung tính ; ít tan trong rượu (0,8% trong rượu 95^0), hầu như không tan trong cồn tuyệt đối , ít tan trong glixerin (3,3%).

Bảng 43

Độ tan của $KClO_3$ trong nước

Nhiệt độ ^0C	%	Nhiệt độ ^0C	%	Nhiệt độ ^0C	%
0	3,2	40	12,7	80	28,4
10	4,8	50	16,5	90	33,3
20	6,8	60	20,6	100	36,0
30	9,2	70	24,5		

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEM.QUYNHON

◦ Nóng chảy ở 370^{0}C mà không bị phân hủy, nhưng khi đun nóng đến 400^{0}C mới bị phân hủy :

$$4KClO_3 \xrightarrow{400^0C} 3KClO_4 + KCl$$

đến trên 400^{0}C giải phóng toàn bộ oxi :

$$2KClO_3 = 2KCl + 3O_2\uparrow$$

Nếu có chất xúc tác là MnO_2 , Fe_2O_3 , CuO ... phản ứng phân hủy xảy ra nhanh hơn ở dưới nhiệt độ nóng chảy.

◦ ***$KClO_3$ rắn nóng là chất oxi hóa mạnh***, tác dụng với HCl đặc tạo ra khí Cl_2, khi nghiền bột $KClO_3$ với P hỗn hợp có thể tự bốc cháy; nghiền với bột than, đường, tinh bột, giấy, lưu huỳnh, bột nhôm đều có thể gây nổ :

$$KClO_3 \text{ rắn} + 6HCl \text{ đặc} = KCl + 3Cl_2\uparrow + 3H_2O$$
$$2KClO_3 + 3S = 2KCl + 3SO_2\uparrow$$
$$5KClO_3 + 6P \text{ đỏ} = 5KCl + 3P_2O_5 \quad (P_4O_{10})$$
$$2KClO_3 + 3C = 2KCl + 3CO_2\uparrow$$

◦ Dung dịch trong nước thể hiện tính oxi hóa rất nhẹ nên trong y khoa dùng dung dịch 1-5% làm chất sát trùng ngoài da, pha nước súc miệng chữa bệnh nhiễm trùng răng miệng. Cũng do tính oxi hóa mạnh khi nung nóng , nên $KClO_3$ (thường gọi là *diêm tiêu*) được dùng làm thuốc pháo nổ, thuốc diêm, thuốc pháo hoa. Chẳng hạn thành phần chủ yếu của :

Pháo hoa màu đỏ gồm : $KClO_3 + S + C + Sr(NO_3)_2$

Pháo hoa màu xanh lam gồm : $KClO_3 + S + Ba(NO_3)_2$

◦ Kali clorat được điều chế bằng các phương pháp :

– Điện phân dung dịch KCl 20% ở 70^{0}C với anot bằng than chì .

Trong quá trình điện phân dung dịch KCl tạo ra Cl_2 và KOH :

$$2KCl + 2H_2O = 2KOH + Cl_2\uparrow + H_2\uparrow$$

do không có màng ngăn hai điện cực nên trong dung dịch có phản ứng :

$$3Cl_2 + 6KOH = 3KCl + 3KOCl + 3H_2O$$

KOCl tự phân hủy khi đun nóng tạo ra $KClO_3$:

$$3KOCl = KClO_3 + 2KCl$$

kết quả là

$$KCl + 3H_2O \xrightarrow{\text{dpdd } 70^0C} KClO_3 + 3H_2\uparrow$$

– Ngoài phương pháp điện phân nêu trên, người ta còn dùng phương pháp hóa học khi cho khí Cl_2 tác dụng với dung dịch KOH nóng :

$$3Cl_2 + 6KOH \xrightarrow{70^0C} 5KCl + KClO_3 + 3H_2O$$

Trong thực tế người ta đã thay KOH đắt tiền hơn bằng dung dịch nước vôi nóng :

$$6Cl_2 + 6Ca(OH)_2 = Ca(ClO_3)_2 + 5CaCl_2 + 6H_2O$$

sau đó trộn dung dịch thu được với một lượng tương ứng KCl rồi để nguội, xảy ra quá trình trao đổi :

$$KClO_3 + 4Zn = 4ZnO + KCl$$

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEM.QUYNHON

- Axit pecloric được điều chế bằng cách :
  - Cho H_2SO_4 tác dụng với $KMnO_4$ sau đó chưng cất dưới áp suất thấp :

$$KClO_4 + H_2SO_4 \overset{160^0C}{=} KHSO_4 + HClO_4$$

  - Đun nóng mạnh amoni peclorat với hỗn hợp $HNO_3 + HCl$:

$$NH_4ClO_4 + HNO_3 + 2HCl \overset{\text{đun nóng}}{=} HClO_4 + N_2\uparrow + Cl_2\uparrow + 3H_2O$$

  - Cho HCl tác dụng với $NaClO_4$:

$$NaClO_4 + HCl = HClO_4 + NaCl$$

  - Ngoài ra còn có thể dùng các phản ứng :

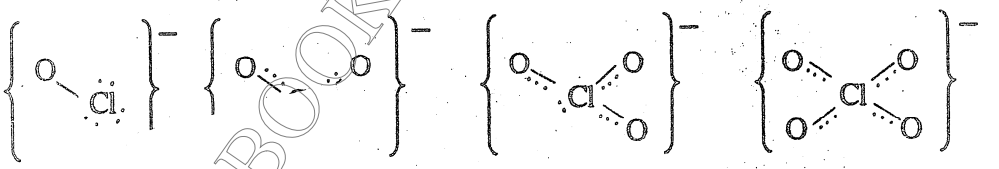
$$Cl_2O_7 + H_2O = 2HClO_4$$

$$3HClO_3 \text{ đặc} \overset{\text{đun sôi}}{=} HClO_4 + Cl_2\uparrow + 2O_2\uparrow + H_2O$$

Tóm lại , theo chiều tăng bậc oxi hóa của clo :

- Độ bền : OCl^- $\xrightarrow{\text{Độ bền tăng} \nearrow}$ ClO_2^- ClO_3^- ClO_4^-

Nguyên nhân là khi chuyển từ anion ClO^- đến ClO_4^- số electron hóa trị của nguyên tử Clo đã tham gia vào sự tạo thành liên kết σ và liên kết π tăng lên , nên độ bền tăng :



) (dạng hình chóp) (dạng hình bốn mặt)

th... kết π trong liên kết Cl–O tăng lên, nên độ dài liên (bảng 44).

Bảng 44

và bị nổ ... rong các anion ClO_n^-

Độ bền liên kết kJ/mol	Góc hóa trị ∠(OClO) Å
209	–
244,5	111°
243,7	106°
363,5	109°,28'

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEM.QUYNHON

◎ Nóng chảy ở 370°C mà không bị phân hủy, nhưng khi đun nóng đến 400°C mới bị phân hủy :

$$4KClO_3 \xrightarrow{400^0C} 3KClO_4 + KCl$$

đến trên 400°C giải phóng toàn bộ oxi :

$$2KClO_3 = 2KCl + 3O_2\uparrow$$

Nếu có chất xúc tác là MnO_2 , Fe_2O_3 , CuO ... phản ứng phân hủy xảy ra nhanh hơn ở dưới nhiệt độ nóng chảy.

◎ ***$KClO_3$ rắn nóng là chất oxi hóa mạnh***, tác dụng với HCl đặc tạo ra khí Cl_2, khi nghiền bột $KClO_3$ với P hỗn hợp có thể tự bốc cháy; nghiền với bột than, đường, tinh bột, giấy, lưu huỳnh, bột nhôm đều có thể gây nổ :

$$KClO_3 \text{ rắn} + 6HCl \text{ đặc} = KCl + 3Cl_2\uparrow + 3H_2O$$

$$2KClO_3 + 3S = 2KCl + 3SO_2\uparrow$$

$$5KClO_3 + 6P \text{ đỏ} = 5KCl + 3P_2O_5 \quad (P_4O_{10})$$

$$2KClO_3 + 3C = 2KCl + 3CO_2\uparrow$$

◎ Dung dịch trong nước thể hiện tính oxi hóa rất nhẹ nên trong y khoa dùng dung dịch 1-5% làm chất sát trùng ngoài da, pha nước súc miệng chữa bệnh nhiễm trùng răng miệng. Cũng do tính oxi hóa mạnh khi nung nóng , nên $KClO_3$ (thường gọi là *diêm tiêu*) được dùng làm thuốc pháo nổ, thuốc diêm, thuốc pháo hoa. Chẳng hạn thành phần chủ yếu của :

Pháo hoa màu đỏ gồm : $KClO_3 + S + C + Sr(NO_3)_2$

Pháo hoa màu xanh lam gồm : $KClO_3 + S + Ba(NO_3)_2$

◎ Kali clorat được điều chế bằng các phương pháp :

– Điện phân dung dịch KCl 20% ở 70°C với anot bằng than chì .

Trong quá trình điện phân dung dịch KCl tạo ra Cl_2 và KOH :

$$2KCl + 2H_2O = 2KOH + Cl_2\uparrow + H_2\uparrow$$

do không có màng ngăn hai điện cực nên trong dung dịch có phản ứng :

$$3Cl_2 + 6KOH = 3KCl + 3KOCl + 3H_2O$$

KOCl tự phân hủy khi đun nóng tạo ra $KClO_3$:

$$3KOCl = KClO_3 + 2KCl$$

kết quả là

$$KCl + 3H_2O \xrightarrow{\text{đpdd } 70^0C} KClO_3 + 3H_2\uparrow$$

– Ngoài phương pháp điện phân nêu trên, người ta còn dùng phương pháp hóa học khi cho khí Cl_2 tác dụng với dung dịch KOH nóng :

$$3Cl_2 + 6KOH \xrightarrow{70^0C} 5KCl + KClO_3 + 3H_2O$$

Trong thực tế người ta đã thay KOH đắt tiền hơn bằng dung dịch nước vôi nóng :

$$6Cl_2 + 6Ca(OH)_2 = Ca(ClO_3)_2 + 5CaCl_2 + 6H_2O$$

sau đó trộn dung dịch thu được với một lượng tương ứng KCl rồi để nguội, xảy ra quá trình trao đổi :

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEM.QUYNHON

$$Ca(ClO_3)_2 + 2KCl \rightleftharpoons 2KClO_3 + CaCl_2$$

Cân bằng trên thực tế chuyển sang phải do $KClO_3$ ít tan hơn so với các chất trong cân bằng, chẳng hạn ở 0^0C độ tan trong 100 gam H_2O như sau:

KCl (27,6 gam) ; $CaCl_2$ (30,15 gam) ; $Ca(ClO_3)_2$ (151 gam) ; $KClO_3$ (3,3 gam). Lọc tách được $KClO_3$.

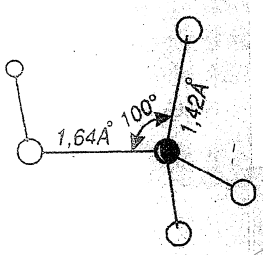
(6) *Axit pehalogenic (HXO_4) và muối pehalogenat*

Gồm các chất sau:

	$HClO_4$	$HBrO_4$	$HIO_4.2H_2O$ (H_5IO_6)
Tên axit:	axit pecloric	axit pebromic	axit orthopeiodic
	ClO_4^-	BrO_4^-	IO_6^{5-}
Tên muối:	muối peclorat	muối pebromat	muối orthopeiodat

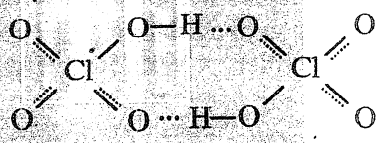
Axit pecloric ($HClO_4$)

◦ Là chất lỏng không màu, rất linh động, dễ bay hơi, dễ hút ẩm, bốc khói mạnh trong không khí ẩm. Nhiệt độ nóng chảy -102^0C, nhiệt độ sôi 100^0C.



◦ Phân tử $HClO_4$ có cấu tạo hình bốn mặt ứng với trạng thái lai hóa sp^3 của nguyên tử clo. Trong liên kết Cl–O của phân tử $HClO_4$, ngoài liên kết σ còn có liên kết π kiểu "cho-nhận" nhờ sự tham gia của các obitan $3d_{z^2}$ và $3d_{x^2-z^2}$.

• Ở trạng thái lỏng, phân tử $HClO_4$ ở dạng dime tạo ra do liên kết hidro:



Hình 48. Sơ đồ cấu tạo phân tử $HClO_4$

◦ Dễ tan trong nước, khi hòa tan với lượng nước ít thì ban đầu sẽ đông đặc thành thể bột nhão gồm những tinh thể monohidrat $HClO_4.H_2O$ hay $\left[(H_3O)^+ClO_4^-\right]$ có nhiệt độ nóng chảy $49,9^0C$. Với lượng nước nhiều tạo ra dạng dihidrat $HClO_4.2H_2O$.

Khi chưng cất dung dịch loãng, ban đầu nước bay hơi, sau là $HClO_4$, đến 203^0C bắt đầu thoát ra hỗn hợp đồng sôi chứa 72% $HClO_4$.

◦ Dung dịch $HClO_4$ bền hơn nhiều so với $HClO_4$ khan. Dung dịch $HClO_4$ 72% vẫn bền khi cất trữ và không bị phân hủy dưới tác dụng của ánh sáng; nhưng ở ngay nhiệt độ thường $HClO_4$ khan đã bị phân hủy:

$$3HClO_4 = Cl_2O_7 + HClO_4.H_2O$$

và bị nổ khi đun nóng trên 90^0C, ngay cả khi bảo quản.

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEMQUYNHON

- Dung dịch loãng $HClO_4$ hầu như không thể hiện tính oxi hóa, trái lại $HClO_4$ khan là chất oxi hóa mạnh. Ví dụ:

$$2HClO_{4\,khan} + I_2 + 4H_2O = 2H_5IO_6 + Cl_2 \uparrow$$

$$4HClO_{4\,khan} + 7C = 7CO_2 \uparrow + 2Cl_2 \uparrow + 2H_2O$$

- – Trong dung dịch nước, ***$HClO_4$ là axit mạnh,*** mạnh nhất trong các axit đã biết:

$$H_2O \ldots HClO_4 = H_3O^+ + ClO_4^-$$

$$HClO_{4\,loãng} + NH_3 = NH_4ClO_4$$

– Khi đun nóng hỗn hợp $HClO_4$ khan với anhidrit photphoric thu được chất lỏng không màu là anhidrit pecloric:

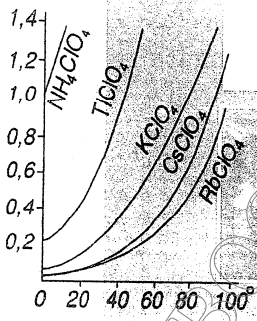
$$2HClO_4 + P_4O_{10} = Cl_2O_7 + 4HPO_3$$

– Tính axit cũng thể hiện khi $HClO_4$ hòa tan trong các dung môi khan như H_2SO_4, HNO_3, CH_3COOH:

$$HClO_{4\ khan} + H_2SO_{4\ khan} = ClO_4^- + [H_3SO_4]^+$$

$$HClO_{4\ khan} + CH_3COOH_{\ khan} = ClO_4^- + [CH_3COOH_2]^+$$

$$2HClO_{4\ khan} + HNO_{3\ khan} = [(NO_2)^+ ClO_4^-] + HClO_4.H_2O$$



Hình 49. **Độ tan của một số muối peclorat (mol / lít H_2O)**

- Đa số các muối peclorat đều dễ tan. Các muối của Tl^+, K^+, Rb^+, Cs^+ ít tan ở nhiệt độ thường, nhưng tan nhanh khi đun nóng:

Tích số tan của $TlClO_4$ $= 4{,}0.10^{-2}$
Tích số tan của $KClO_4$ $= 1{,}1.10^{-2}$
Tích số tan của $RbClO_4$ $= 5.0.10^{-3}$
Tích số tan của $CsClO_4$ $= 4{,}0.10^{-3}$

- Khi đun nóng các muối peclorat đều bị phân hủy thành muối clorua và O_2:

$$LiClO_4 \overset{400^oC}{=} LiCl + 2O_2 \uparrow$$

$$KClO_4 \overset{500^oC}{=} KCl + 2O_2 \uparrow$$

Trong dung dịch nước, các muối peclorat không thể hiện tính oxi hóa, nhưng ở trạng thái rắn, đặc biệt là khi đun nóng, đều là chất oxi hóa mạnh, thường được dùng làm chất gây nổ chẳng hạn hỗn hợp $KClO_4$ + vazơlin... Bột nhôm, bột kẽm đều cháy trong $KClO_4$, nung nóng:

$$3KClO_4 + 8Al \overset{600^oC}{=} 4Al_2O_3 + 3KCl$$

$$KClO_4 + 4Zn \overset{700^oC}{=} 4ZnO + KCl$$

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEMQUYNHON

pecloric được điều chế bằng cách :

Cho H_2SO_4 tác dụng với $KMnO_4$ sau đó chưng c

$$KClO_4 + H_2SO_4 \xrightarrow{160^0C} KHSO_4 + HClO_4$$

Đun nóng mạnh amoni peclorat với hỗn hợp HNO_3 +

$$NH_4ClO_4 + HNO_3 + 2HCl \xrightarrow{\text{đun nóng}} HClO_4 + N_2\uparrow + C$$

Cho HCl tác dụng với $NaClO_4$:

$$NaClO_4 + HCl = HClO_4 + NaCl$$

Ngoài ra còn có thể dùng các phản ứng :

$$Cl_2O_7 + H_2O = 2HClO_4$$

$$3HClO_3 \text{ đặc} \xrightarrow{\text{đun sôi}} HClO_4 + Cl_2\uparrow + 2O_2\uparrow + H_2O$$

Tóm lại , theo chiều tăng bậc oxi hóa của clo :

- Độ bền :

OCl^- — ClO_2^- — ClO_3^- — ClO_4^- (Độ bền tăng ↗)

Nguyên nhân là khi chuyển từ anion ClO^- đến ClO_4^- số electron hóa trị của nguyên tử Clo đã tham gia vào sự tạo thành liên kết σ và liên kết π tăng lên , nên độ bền tăng :

(dạng góc) (dạng hình chóp) (dạng hình bốn mặt)

Do sự hình thành một phần liên kết π trong liên kết Cl–O tăng lên, nên độ dài liên kết giảm và năng lượng liên kết tăng (bảng 44).

Đặc trưng liên kết Cl–O trong các anion ClO_n^-

Bảng 44

Anion	Độ dài liên kết (Å)	Độ bền liên kết kJ/mol	Góc hóa trị ∠(OClO) Å
Cl^-	–	–	–
–	1,70	209	111^0
–	1,64	244,5	106^0
–	1,57	243,7	$109^0,28'$
–	1,45	363,5	–

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEM.QUYNHON

- Do độ bền tăng nên hoạt tính oxi hóa giảm :

$$OCl^- \qquad ClO_2^- \qquad ClO_3^- \qquad ClO_4^-$$

Tính oxi hóa giảm ↘

Chẳng hạn , ion OCl^- thể hiện tính oxi hóa trong mọi môi trường :

$$NaOCl + 2KI + H_2O = NaCl + I_2 + 2KOH$$

Ion ClO_3^- chỉ thể hiện tính oxi hóa trong môi trường axit :

$$NaClO_3 + KI + H_2O \rightarrow \text{không xảy ra phản ứng.}$$

$$NaClO_3 + 6KI + 3H_2SO_4 = NaCl + 3I_2 + 3K_2SO_4 + 3H_2O$$

Ion ClO_4^- không thể hiện tính oxi hóa trong dung dịch :

$$NaClO_4 + KI + H_2SO_4 \rightarrow \text{không xảy ra phản ứng.}$$

- Tính axit tăng :

$$HOCl \qquad HClO_2 \qquad HClO_3 \qquad HClO_4$$

Tính axit tăng ↗

Theo chiều tăng số nguyên tử oxi, độ bền của liên kết O–H giảm, nên khả năng tách proton tăng .

Axit pebromic ($HBrO_4$)

Năm 1968 , lần đầu tiên người ta tổng hợp được ion pebromat BrO_4^- từ phản ứng :

$$^{83}AsO_4^{2-} \rightarrow {}^{83}BrO_4^{2-} + \beta^-$$

sau đó đến năm 1972 người ta mới điều chế được ion BrO_4^- khi oxi hóa ion BrO_3^- bằng F_2 trong dung dịch kiềm :

$$NaBrO_3 + F_2 + 2NaOH = NaBrO_4 + 2NaF + H_2O$$

- Axit pebromic là một axit mạnh :

$$HBrO_4 + H_2O = H_3O^+ + BrO_4^-$$

nhưng kém bền, dễ bị phân hủy :

$$2HBrO_4 \text{ đặc} \xrightarrow{\text{nhiệt độ thường}} 2HBrO_3 + O_2\uparrow$$

nên không thể tách ra ở trạng thái tự do, chỉ tồn tại trong dung dịch đến nồng độ 6M.

- Là chất oxi hóa mạnh :

$$BrO_4^- + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons BrO_3^- + H_2O \qquad E^0 = +1,76V$$

Ví dụ : $2HBrO_4 \text{ đặc} + I_2 + 4H_2O = 2(HIO_4.2H_2O) + Br_2$

- $HBrO_4$ được điều chế bằng cách dùng XeF_2 oxi hóa $HBrO_3$:

$$HBrO_3 + XeF_2 + H_2O = HBrO_4 + 2HF + Xe$$

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEMQUYNHON

Axit peiodic [$(HIO_4)_x(H_2O_y)$]

Trong dung dịch nước, tồn tại chủ yếu ở các dạng:

HIO_4	axit meta-peiodic
H_4IO_9 hay $(HIO_4)_2.H_2O$	axit pyro-peiodic
H_5IO_6 hay $HIO_4.2H_2O$	***axitortho - peiodic***

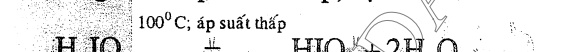
gọi chung là ***axit peiodic,*** trong đó được nghiên cứu nhiều hơn là dạng H_5IO_6.

Ion IO_4^- có cấu tạo hình 4 mặt còn ion IO_6^- có cấu tạo hình tám mặt, đều có nguyên tử iot ở tâm.

◦ Axit ortho-peiodic là chất rắn dạng tinh thể, nóng chảy ở 122°C, khi nung nóng đến 80°C dưới áp suất thấp 12mmHg tạo ra axit pyro-peiodic:

$$2H_5IO_6 \xrightarrow{80^0C;12mmHg} H_4I_2O_9 + 3H_2O$$

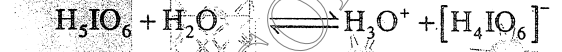
đun nóng đến 100°C (cũng dưới áp suất thấp) tạo ra axit meta-peiodic:



$$H_5IO_6 \xrightarrow{100^0C;\ \text{áp suất thấp}} HIO_4 + 2H_2O$$

◦ Axit ortho-peiodic dễ tan trong nước, tan được trong rượu, khó tan trong ete. Trong dung dịch nước là axit yếu:

$$H_5IO_6 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + [H_4IO_6]^- \qquad K_1 = 2,8.10^{-2}$$



$$[H_4IO_6]^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + [H_3IO_6]^{2-} \qquad K_2 = 5,4.10^{-9}$$

$$[H_3IO_6]^{2-} + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + [H_2IO_6]^{3-} \qquad K_3 = 1,1.10^{-15}$$

Chỉ mới biết được một số muối peiodat như $NaIO_4, KIO_4, Ba_5(IO_6)_2, Ag_5IO_6$...

◦ Các axit peiodic có tính oxi hóa mạnh hơn HIO_3 và HOI:

$$H_5IO_6 + 7H^+ + 8e \rightleftharpoons I^- + 6H_2O \qquad E^0 = +1,24V$$

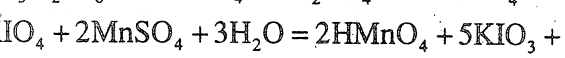
$$IO_3^- + 6H^+ + 6e \rightleftharpoons I^- + 3H_2O \qquad E^0 = +1,08V$$

$$IO^- + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons I^- + H_2O \qquad E^0 = +0,99V$$

Ví dụ:

$$5H_5IO_6 + 2MnSO_4 = 2HMnO_4 + 5HIO_3 + 2H_2SO_4 + 7H_2O$$

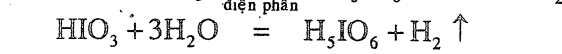
$$5Na_3H_2IO_6 + 2MnSO_4 + 3H_2SO_4 = 2HMnO_4 + 5NaIO_3 + 5Na_2SO_4 + 7H_2O$$



$$5KIO_4 + 2MnSO_4 + 3H_2O = 2HMnO_4 + 5KIO_3 + 2H_2SO_4$$

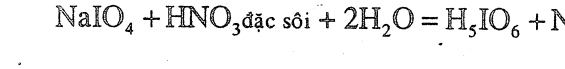
◦ Axit ortho-peiodic H_5IO_6 được điều chế bằng các phương pháp sau:

– Điện phân dung dịch HIO_3 thu được H_5IO_6 ở anot và H_2 ở catot:



$$HIO_3 + 3H_2O \xrightarrow{\text{điện phân}} H_5IO_6 + H_2\uparrow$$

– Cho HIO_4 tác dụng với HNO_3 đặc sôi:



$$NaIO_4 + HNO_{3\,\text{đặc sôi}} + 2H_2O = H_5IO_6 + NaNO_3$$

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEMQUYNHON

– Cho Cl_2 tác dụng với I_2 trong kiềm nóng sau đó cho tác dụng với dung dịch $AgNO_3$:

$$I_2 + 7Cl_2 + 18NaOH = 2Na_2H_3IO_6 + 14NaCl + 6H_2O$$
$$Na_2H_3IO_6 + 3AgNO_3 = Ag_3IO_5 + 2NaNO_3 + HNO_3 + H_2O$$
$$4Ag_3HIO_5 + 6Cl_2 + 10H_2O = 4H_5IO_6 + 12AgCl\downarrow + 3O_2\uparrow$$

– Cho H_2SO_4 tác dụng với $Ba_3(IO_6)_2$:

$$Ba_5(IO_6)_2 + 5H_2SO_4 = 5BaSO_4\downarrow + 2H_5IO_6$$

• Khi trung hòa axit peiodic thường thu được muối axit; một số muối trung tính được điều chế bằng cách sau. Ví dụ :

– Nhiệt phân muối iodat :

$$5Ba(IO_3)_2 = Ba_5(IO_6)_2 + 4I_2 + 9O_2\uparrow$$

– Dùng Cl_2 oxi hóa ion iodat trong môi trường kiềm :

$$KIO_3 + Cl_2 + 6KOH = K_5IO_6 + 2KCl + 3H_2O$$

****

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEMQUYNHON

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEM.QUYNHON

6. Các nguyên tố nhóm VIA: Oxi, lưu huỳnh, selen, telu, poloni

Nội dung chủ yếu gồm :

1. Nhận xét chung về các nguyên tố nhóm VIA.
2. Trạng thái thiên nhiên. Thành phần đồng vị các nguyên tố S, Se, Te, Po.
3. Phương pháp điều chế S, Se, Te, Po.
4. Thế oxi hóa – khử chuẩn của S, Se, Te, Po.
5. Tính chất lý học và ứng dụng của S, Se, Te, Po.
6. Tính chất hóa học của S, Se, Te.
7. Các hợp chất với hidro của S, Se, Te.
8. Các oxit của S, Se, Te.
9. Các oxi axit của S, Se, Te.

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEM.QUYNHON

6.1. Nhận xét chung về các nguyên tố nhóm VIA

(1) Nhóm VIA trong bảng tuần hoàn (còn gọi là nhóm *Cancogen*) gồm các nguyên tố oxi (O), lưu huỳnh (S), selen (Se), telu (Te) và poloni (Po) trong đó nguyên tố O và S là phi kim điển hình.

- *Lưu huỳnh* là nguyên tố đã được biết từ thời cổ đại.
- *Selen* được Beczeliut (Jons Jakob Berzelius) người Thụy Điển tìm ra năm 1817 khi ông nghiên cứu chất thải buồng chì trong quá trình sản xuất H_2SO_4.
- *Telu* được phát hiện vào khoảng thập niên 80 thế kỷ thứ 18.
- *Poloni* là nguyên tố phóng xạ được phát hiện vào năm 1898 cùng với nguyên tố radi , do Pie Curi (Pierre Curie) người Pháp và bà Mari Curi (Marie Curie) người Ba Lan khi nghiên cứu quặng uran.

(2) Số thứ tự nguyên tố, nguyên tử khối, sự phân bố electron trong nguyên tử các nguyên tố VIA như sau :

Bảng 45

Một số đặc điểm của nguyên tử nhóm VIA

Số thứ tự	Nguyên tố	Ký hiệu	Nguyên tử khối	Phân bố electron	Cấu hình electron	Hóa trị [a]
8	Oxi	O	15.994	2/6	$[He]2s^2 2p^4$	**II**
16	Lưuhuỳnh	S	32.06	2/8/6	$[Ne]3s^2 3p^4$	**II , IV, VI**
34	Selen	Se	78.96	2/8/18/6	$[Ar]3d^{10}. 4s^2 4p^4$	**II , IV , VI**
52	Telu	Te	127.60	2/8/18/18/6	$[Kr]4d^{10}. 5s^2 5p^4$	**II , IV , VI**
84	Poloni	Po	(209) [b]	2/8/18/32/18/6	$[Xe]4f^{14}5d^{10}.6s^2 6p^4$	**II , IV , VI**

[a] số in đậm là trạng thái hóa trị điển hình ; [b] số khối của đồng vị bền.

(3) Về cấu trúc tinh thể :

- Oxi tồn tại 3 dạng thù hình là α-O_2, β-O_2 và dạng γ-O_2. Tinh thể dạng α-O_2 có cấu trúc dạng tà phương, ba trục tinh thể có độ dài khác nhau : a = 5,51Å; b = 3,83Å c = 3,41Å. Dạng thù hình γ-O_2 có cấu trúc lập phương có a = 6,83Å.
- Lưu huỳnh kết tinh theo ba loại mạng tinh thể :
  - Mạng tà phương (gọi là *lưu huỳnh tà phương*) tinh thể có độ dài trục a = 10,4646Å; b = 12,8660 Å; c = 24,4860 Å.
  - Mạng đơn tà (gọi là *lưu huỳnh đơn tà*) tinh thể có độ dài trục a = 10,92 Å; b = 10,98 Å; c = 11,04 Å.
  - Mạng mặt thoi (mạng romboet)

WWW.CEBOOK.COM/DAYHOC.QUYNHON

- Selen kết tinh theo các loại mạng tinh thể sau :
  - Hệ lục phương (a = 4,363 Å ; c = 4,959 Å)
  - Hệ đơn tà α-Se (a = 9,06 Å ; b = 9,07 Å ; c = 11,64 Å).
  - Hệ đơn tà β-Se (a = 9,31 Å ; b = 8,07 Å ; c = 12,85 Å).
- Tenlu kết tinh theo mạng lục phương có cạnh a = 4,456Å ; b = 5,97Å.
- Dạng thù hình α-Po kết tinh theo mạng lập phương có độ dài cạnh a = 3,345Å còn dạng thù hình β- Po kết tinh theo hệ mặt thoi.

(4) Một số tính chất của các nguyên tố nhóm VIA dẫn ra ở bảng 46.

Bảng 46

Một số tính chất các nguyên tố nhóm VIA
(Tiếp bảng 45)

Nguyên tố	O	S	Se	Te	Po
Electron hóa trị	$2s^2 2p^4$	$3s^2 3p^4$	$4s^2 4p^4$	$5s^2 5p^4$	$6s^2 6p^4$
Bán kính nguyên tử Å(bán kính cộng hóa trị)	0,66	1,04	1,17	1,37	–
Bán kính ion X^{2-} (Å) (a)	1,40	1,84	1,98	2,11	–
Bán kính ion X^{4+} (Å) (a)	–	–	–	0,81	–
Bán kính ion X^{6+} (Å) (a)	0,09	0,29	0,42	0,56	–
Năng lượng ion hóa (eV) $X \rightarrow X^+$	13,614	10,357	9,75	9,01	8,43
Ái lực electron (eV)	1,47	2,07	3,7 ± 2	3,6 ± 1,7	–
Độ âm điện	3,5	2,5	2,4	2,1	2,0

(a) Theo Pauling

(5) Đều có 6 electron hóa trị ns^2np^4 nên đều có khả năng thu 2 electron có cấu hình lớp vỏ khí trơ ns^2np^6 do đó đều thể hiện ***tính oxi hóa***, nhưng bán kính nguyên tử tăng, năng lượng ion hóa giảm từ O đến Po nên tính oxi hóa giảm :

O S Se Te Po

Tính oxi hóa giảm ↘ tính khử tăng ↗

- Từ O đến Te bán kính ion X^{2-} tăng nên tính khử các anion tăng :

O^{2-} S^{2-} Se^{2-} Te^{2-}

tính khử tăng ↗

(6) Thế ion hóa của oxi khá cao nên ta hiểu được tại sao nguyên tố oxi không tồn tại những hợp chất ứng với bậc oxi hóa dương (trừ hợp chất O_2F).

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEM.QUYNHON

6.2. Trạng thái thiên nhiên. Thành phần đồng vị các nguyên tố S, Se, Te, Po

(1) Trạng thái thiên nhiên

Lưu huỳnh

Là nguyên tố khá phổ biến trong thiên nhiên chiếm khoảng 0,01% theo khối lượng của vỏ Trái Đất.

- Một phần tồn tại dạng tự do thành các mỏ lớn như ở Nga, Mỹ, Nhật, Italia.
- Một phần tồn tại ở dạng hợp chất chủ yếu ở dạng sunfua và sunfat :

– Các khoáng sunfua như pirit (FeS_2); sfalerit (ZnS); galen (PbS); cancozit (Cu_2S); thần sa (HgS); những khoáng đa kim như cancopirit ($FeCuS_2$).

– Các khoáng sunfat như muối Globe ($Na_2SO_4.10H_2O$); thạch cao ($CaSO_4.2H_2O$) muối $MgSO_4.7H_2O$ ...

- Lưu huỳnh còn có trong thành phần của khí núi lửa, trong suối nước nóng, trong thành phần protein của động vật và thực vật.

Selen , telu , poloni

- Trữ lượng của selen trong vỏ Trái Đất khoảng 3.10^{-5}%; của telu vào khoảng 1.10^{-6}% theo khối lượng. Ít khi gặp khoáng chất riêng của selen và telu, thường gặp ở dạng hợp chất lẫn trong những khoáng có chứa lưu huỳnh.
- Poloni là nguyên tố rất hiếm, trong thiên nhiên ở dạng phóng xạ, thường gặp trong các khoáng của urani và thori.

(2) Thành phần đồng vị

- *Lưu huỳnh* có 7 đồng vị từ $^{31}_{16}S$ đến $^{37}_{16}S$ trong đó các đồng vị thiên nhiên là $^{32}_{16}S$ (95,018%) ; $^{33}_{16}S$ (0,75%); $^{34}_{16}S$ (4,216%) ; $^{36}_{16}S$ (0,016%).

Đồng vị phóng xạ bền nhất là đồng vị $^{35}_{16}S$, phóng xạ β^- với chu kỳ bán hủy là 87,1 ngày đêm.

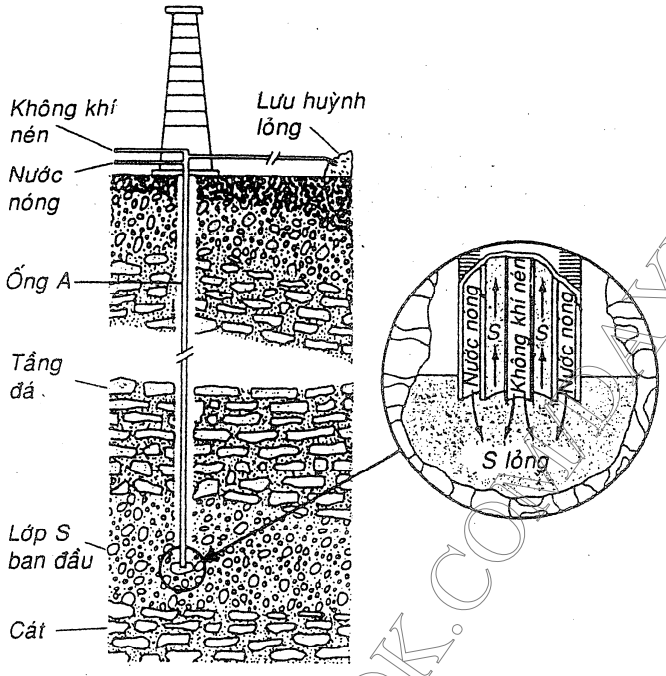
- Trong 18 đồng vị của *selen* có 6 đồng vị thiên nhiên là $^{74}_{34}Se$ (0,87%); $^{76}_{34}Se$ (9,02%) $^{77}_{34}Se$ (7,585) ; $^{78}_{34}Se$ (23,52%); $^{80}_{34}Se$ (40,82%); $^{82}_{34}Se$ (0,19%) còn lại là đồng vị phóng xạ trong đó đồng vị $^{79}_{34}Se$ có chu kỳ bán hủy lâu nhất là $6,5.10^4$ năm.
- *Telu* có 25 đồng vị, 8 đồng vị thiên nhiên là : $^{120}_{52}Te$ (0,089%) ; $^{122}_{52}Te$ (2,46%) $^{123}_{52}Te$ (0,875%); $^{124}_{52}Te$ (4,61%); $^{125}_{52}Te$ (6,99%); $^{126}_{52}Te$(18,71%); $^{128}_{52}Te$ (31,79%); $^{130}_{52}Te$(34,49%).
- *Poloni* chỉ có các đồng vị phóng xạ (20 đồng vị) trong đó đồng vị $^{209}_{84}Po$ có chu kỳ bán hủy là 103 năm; đồng vị $^{210}_{84}Po$ có chu kỳ bán hủy 138,4 ngày đêm.

WWW.HACEBOOK.COM/DATHI.QUYNHON

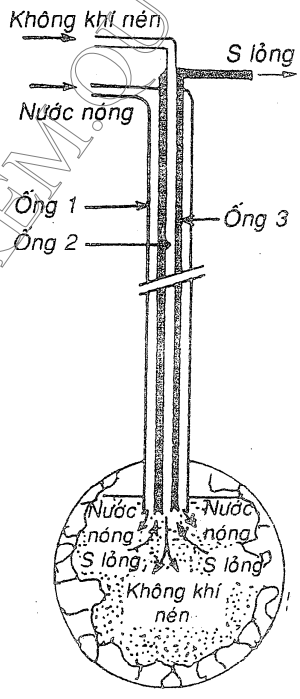
6.3. Phương pháp điều chế

(1) Lưu huỳnh

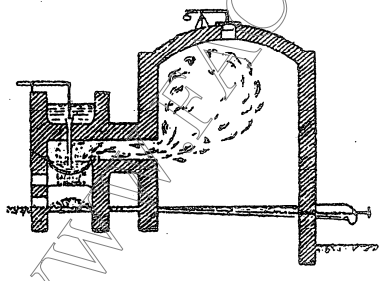
Trong thực tế, lưu huỳnh chủ yếu được khai thác từ lưu huỳnh mỏ theo phương pháp Frasch (Herman Frasch – 1890) (hình 50a).



Hình 50a. Sơ đồ khai thác lưu huỳnh từ mỏ theo phương pháp Frasch.



Hình 50b. Sơ đồ ống A



Hình 51. Sơ đồ lò chưng lưu huỳnh

- Nguyên tắc của phương pháp này là hóa lỏng lưu huỳnh ngầm dưới đất bằng hệ thống ba ống đồng tâm lồng vào nhau (ống A) (hình 50b).

– Bơm hơi nước nóng khoảng 170^{0}C xuống mỏ theo ống ngoài cùng (ống 1), lưu huỳnh sẽ hóa lỏng.

– Nén không khí qua ống trong cùng (ống 2) vào lớp lưu huỳnh lỏng để đẩy lưu huỳnh lỏng chuyền lên mặt đất theo giữa (ống 3).

- Sản phẩm thu được trong quá trình hóa lỏng còn chứa nhiều tạp chất nên phải tinh chế bằng phương pháp chưng cất trong lò chưng (hình 51).

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEM.QUYNHON

Nhờ đốt nóng, hơi lưu huỳnh bay sang phòng ngưng, nếu phòng ngưng được làm lạnh lưu huỳnh sẽ hóa rắn dưới dạng bột nhỏ thu được *lưu huỳnh hoa*, nếu phòng ngưng được đốt nóng trên 120^{0}C được lưu huỳnh lỏng, đổ vào khuôn được *lưu huỳnh thỏi*. Lưu huỳnh hoa hoặc lưu huỳnh thỏi đều được bán trên thị trường.

- Phương pháp trên chỉ áp dụng với các mỏ lớn giàu lưu huỳnh vì cần phải lượng nước và lượng chất đốt khá lớn và chỉ lấy được khoảng 25% lượng lưu huỳnh trong mỏ.

Lưu huỳnh thỏi và nhất là lưu huỳnh hoa còn lẫn sản phẩm oxi hóa không hoàn toàn của lưu huỳnh, muốn có lưu huỳnh tinh khiết cần phải tinh chế lại. Một trong những phương pháp tinh chế là hòa tan lưu huỳnh thị trường trong cacbon disunfua (CS_2), làm nguội dung dịch, hóa phẩm lưu huỳnh tách ra dạng tinh thể khá tinh khiết.

- Người ta cũng thu hồi lưu huỳnh từ sản phẩm phụ của một số quá trình hóa học khác , như dùng than cốc để khử SO_2, dùng không khí để oxi hóa H_2S... Chẳng hạn trong công nghiệp sản xuất xođa ($Na_2CO_3.10H_2O$) theo phương pháp sunfat cổ điển (1791) khi nung hỗn hợp Na_2SO_4 + đá vôi + than cốc trong lò nung ở 1000^{0}C :

$$Na_2SO_4 + 2C = Na_2S + 2CO_2\uparrow$$
$$Na_2S + CaCO_3 = Na_2CO_3 + CaS$$

hoặc viết dưới dạng :

$$Na_2SO_4 + 2C + CaCO_3 \xrightarrow{1000^0C} Na_2CO_3 + CaS + 2CO_2\uparrow$$

sau khi tách Na_2CO_3 khỏi CaS khó tan bằng cách chế hóa chất chảy với nước thì CaS là sản phẩm phụ được tận dụng để sản xuất H_2S theo phương trình :

$$CaS + CO_2 + H_2O = CaCO_3 + H_2S$$

Nung hỗn hợp gồm H_2S + không khí có xúc tác là quặng sắt nâu hoặc boxit thu được lưu huỳnh :

$$2H_2S + O_2 \xrightarrow{\text{nhiệt độ ; bôxit}} 2H_2O + S$$

(2) Selen và tenlu

Nguồn nguyên liệu chính để sản xuất Se và Te gồm :

- Chất bã các cơ sở sản xuất H_2SO_4 như bụi các ống dẫn, bã phòng chì, tháp rửa.
- Kết tủa thu được khi tinh chế Cu bằng phương pháp điện phân.
- Nguyên tắc chung là chuyển các nguyên tố đó thành hợp chất ở trạng thái hóa trị 4 sau đó khử bằng khí SO_2 :

$$XO_2 + 2SO_2 = X + 2SO_3 \qquad (X \text{ là Se , Te }).$$

(3) Poloni

Được điều chế bằng phương pháp phân hủy phóng xạ trong lò phản ứng hạt nhân khi bắn phá hạt nhân $^{209}_{83}Bi$ bằng chùm hạt nơtron theo sơ đồ :

$$^{209}_{83}Bi \xrightarrow{+\ ^1_0n} {}^{210}_{83}Bi \longrightarrow {}^{210}_{84}Po + \beta^-$$

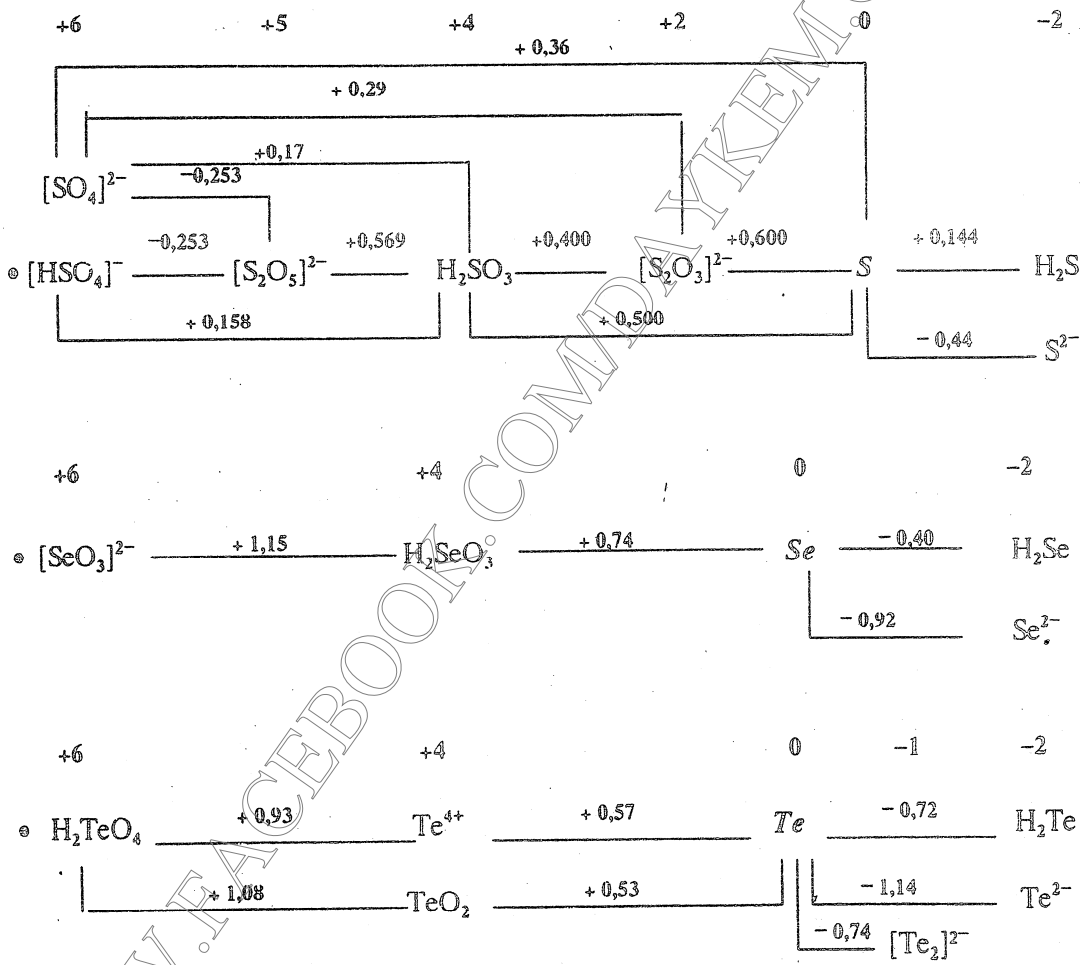
WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEMQUYNHON

6.4. Thế oxi hóa – khử chuẩn của S, Se, Te

Trong dung dịch nước , thế điện cực chuẩn của S, Se, Te trong môi trường axit và môi trường kiềm theo sơ đồ dẫn ra ở bảng 47 và 48.

Bảng 47

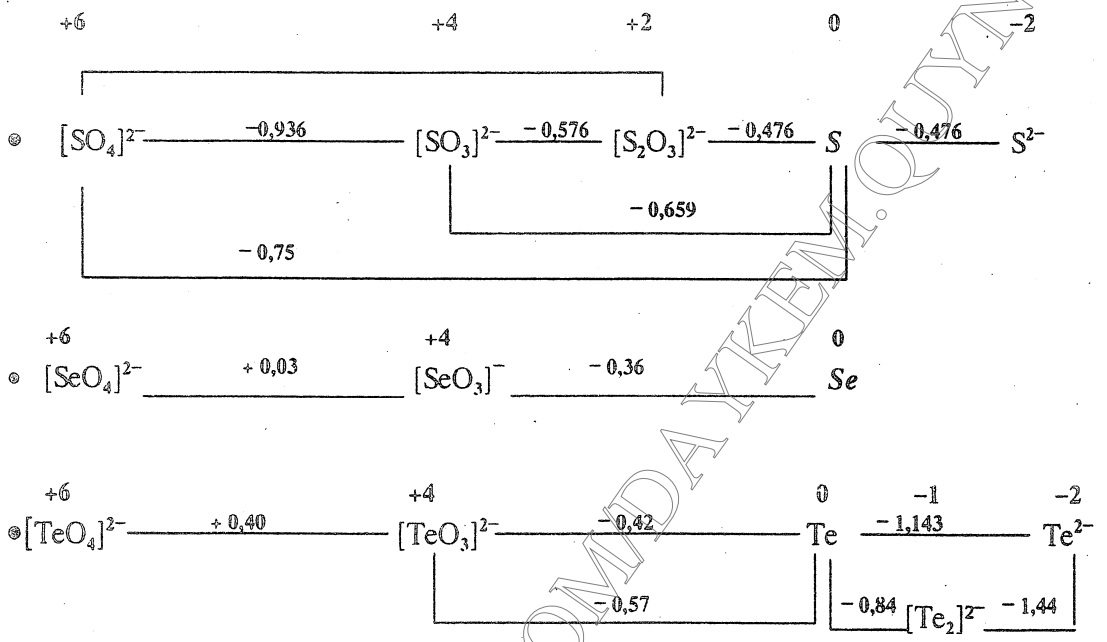
Thế oxi hóa –khử chuẩn của S , Se , Te trong môi trường axit



WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEMQUYNHON

Bảng 48

Thế oxi hóa –khử chuẩn của S, Se, Te trong môi trường kiềm



6.5. *Tính chất lý học*

Một số tính chất lý học quan trọng của các nguyên tố nhóm VIA dẫn ra ở bảng 49.

Bảng 49

Một số tính chất lý học các nguyên tố nhóm VIA

Tính chất	O	S tà phương	Se lục phương	Te lục phương	Po
Trạng thái tập hợp	khí	rắn	rắn	rắn	rắn
Màu sắc	không màu	vàng	xám	trắng bạc	–
Khối lượng riêng (g/cm^3)	1,468 [a]	2,06	4,80	6,24	9,3
Nhiệt độ nóng chảy (^{0}C)	−219	119,3 [b]	227	449,8	250
Nhiệt độ sôi (^{0}C)	−183	444,6	684,9	990	963
Nhiệt nóng chảy (kJ/mol-ng tử)	0,2217	1,464	6,694	18,201	–
Nhiệt hóa hơi (kJ/mol-ng tử)	3,406	10,544	17,866	46,024	–
Độ rộng vùng cấm (eV)	cách điện	cách điện	1,8 bán dẫn	0,35 bán dẫn	kim loại dẫn điện
Thế điện cực chuẩn (V) $X + 2e \rightleftharpoons X^{2-}$	–	−0,44	−0,92	−1,14	–

(a) Tinh thể; đo ở nhiệt độ thường; nếu đo ở nhiệt độ nóng chảy thì khối lượng riêng là 1,27 gam /cm^3.

(b) Lưu huỳnh đơn tà.

WWW.FREEBOOK.COM.DAYKEM.QUYNHON

(1) Tính chất lý học của lưu huỳnh

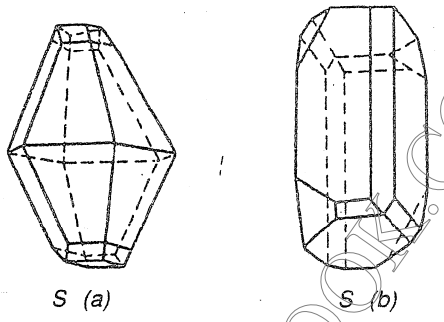
Lưu huỳnh tà phương và lưu huỳnh đơn tà

Lưu huỳnh nguyên chất là chất tinh thể, cứng, màu vàng. Phụ thuộc vào thành phần phân tử và sự sắp xếp các nguyên tử trong tinh thể mà lưu huỳnh có nhiều dạng thù hình khác nhau, trong đó có hai dạng phổ biến nhất :

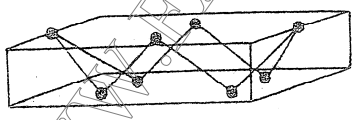
- Dạng lưu huỳnh tà phương (hoặc gọi là lưu huỳnh rombic)
- Dạng lưu huỳnh đơn tà (hoặc gọi là lưu huỳnh monoclinic).

- ***Lưu huỳnh tà phương*** , ký hiệu là α-*S* (đọc là lưu huỳnh anpha) màu vàng, tồn tại ở nhiệt độ thường dưới 95,6^{0}C ; nóng chảy ở 112,8^{0}C; khối lượng riêng 2,06 gam / cm^3.
- ***Lưu huỳnh đơn tà*** , ký hiệu là β-*S* (đọc là lưu huỳnh bêta) gần như không màu, tồn tại trên 95,6^{0}C, nóng chảy ở 119,3^{0}C, khối lượng riêng 1,96 gam / cm^3.

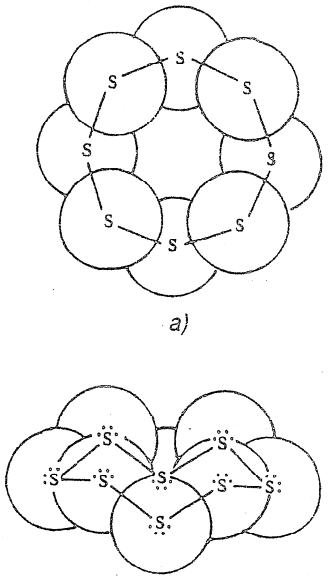
Như vậy, 95,6^{0}C là nhiệt độ chuyển tiếp giữa lưu huỳnh tà phương và lưu huỳnh đơn tà; có thể xem nhiệt độ nóng chảy của lưu huỳnh là 112,8^{0}C hoặc 119,3^{0}C; khối lượng riêng của lưu huỳnh biến đổi trong khoảng từ 2,06 gam / cm^3 đến 1,96 gam / cm^3.



Hình 52. Dạng tinh thể của S tà phương (a) và S đơn tà (b)



Hình 53. Sơ đồ phân tử S_8



Hình 54. Sắp xếp các nguyên tử S trong phân tử S_8 : (a) Nhìn từ trên xuống
(b) Nhìn nghiêng

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEMQUYNHON

Tóm tắt :

S tà phương $\underset{95,6^0C}{\overset{95,6^0C}{\rightleftharpoons}}$ S đơn tà

bền < 95,6^{0}C	bền > 95,6^{0}C
màu vàng	không màu
T_{nc} = 112,8^{0}C	T_{nc} = 119,3^{0}C
D = 2,06 gam / cm^3	D = 1,96 gam / cm^3
Phân tử S_8	Phân tử S_8

◎ Dạng tinh thể lưu huỳnh tà phương và lưu huỳnh đơn tà dẫn ra ở hình 52.

Phân tử cả hai dạng thù hình của lưu huỳnh đều gồm 8 nguyên tử nên tinh thể của chúng đều là tinh thể phân tử, nhưng khác nhau về phương sắp xếp các phân tử S_8 trong tinh thể.

◎ Trong phân tử S_8, các nguyên tử S đều liên kết với nhau bằng liên kết cộng hóa trị tạo thành vòng 8 cạnh gấp khúc (hình 53), có độ dài liên kết d(S ↔ S) là 2,05Å và góc ∠(SSS) =107^0. Các nguyên tử lưu huỳnh trong phân tử S_8 không sắp xếp trong cùng mặt phẳng, 4 nguyên tử ở mặt phẳng phía trên, 4 nguyên tử còn lại xếp ở mặt phẳng phía dưới (hình 54).

Giản đồ trạng thái của lưu huỳnh

◎ Với nhiệt độ và áp suất thích ứng, giản đồ trạng thái của lưu huỳnh (hình 55 ; hình vẽ không phù hợp tỷ lệ xích) được xây dựng chủ yếu bởi các đường dốc BF, CF, EF chia thành 4 vùng và có 4 điểm ba.

– Vùng I phía trái giản đồ được giới hạn bởi đường ABFG là vùng của lưu huỳnh rắn dạng tà phương.

– Vùng II phía phải giản đồ được giới hạn bởi các đường GFCD là vùng lỏng của lưu huỳnh nóng chảy.

– Vùng III phía dưới đường cong ABCD là vùng lưu huỳnh hơi.

– Vùng IV, vùng khép kín FBC, là vùng của dạng bền lưu huỳnh đơn tà.

◎ Vì khi đun nóng từ từ đến 95,6^{0}C, lưu huỳnh tà phương biến đổi dần thành lưu huỳnh đơn tà, nhưng nếu đun nóng nhanh (đột ngột) lưu huỳnh tà phương chưa kịp chuyển sang lưu huỳnh đơn tà, lúc đó lưu huỳnh tà phương còn ở trạng thái bền tạm thời cho đến nhiệt độ 112,8^{0}C. Như vậy trong vùng FBC có các dạng giả bền :

– Lưu huỳnh tà phương rắn giả bền tồn tại trong vùng FBE.

– Lưu huỳnh tà phương lỏng giả bền tồn tại trong vùng FBC.

– Lưu huỳnh tà phương hơi giả bền tồn tại trong vùng BEC.

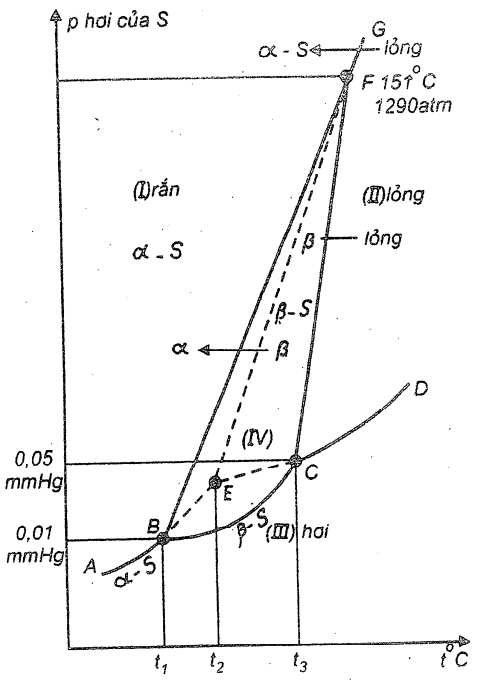
◎ Tại các điểm ba :

– Điểm B ứng với nhiệt độ chuyển tiếp 95,6^{0}C và áp suất hơi của lưu huỳnh là 0,01mmHg có tồn tại cân bằng giữa α-S rắn + β-S + lưu huỳnh hơi.

– Điểm C ứng với 119,3^{0}C và 0,05mmHg tồn tại cân bằng giữa β-S rắn +lưu huỳnh lỏng + hơi lưu huỳnh.

– Điểm F ứng với nhiệt độ 151^{0}C và áp suất 1290 atm tồn tại cân bằng giữa α -S rắn + β-S rắn + lưu huỳnh lỏng.

WWW.DBOOK.COM.VN.QUYNHON



Hình 55. **Giản đồ trạng thái của lưu huỳnh**
t_1 : Nhiệt độ chuyển tiếp (95,60 °C); t_2 : điểm ba α-S (112,80 °C) ; t_3 : điểm ba β-S (119,30 °C)

– Điểm E ứng với nhiệt độ 118,2°C tồn tại các dạng giả bền của lưu huỳnh tà phương rắn + lỏng + hơi.

Ảnh hưởng của nhiệt độ đến tính chất lý học của lưu huỳnh.

- Khi đun nóng đến 119,3°C, lưu huỳnh chảy lỏng, trong suốt, linh động, gần như không màu; nếu làm lạnh nhanh tạo ra tinh thể lưu huỳnh đơn tà dạng hình kim nên gọi là ***lưu huỳnh hình kim***; để một thời gian tinh thể S hình kim chuyển sang dạng thù hình S tà phương.
- Đun nóng đến 160°C, độ nhớt tăng dần, màu sắc chuyển sang nâu; đến 190°C độ nhớt cao nhất, màu chuyển sang nâu đen.
- Khi đun nóng đến khoảng 230°C, độ nhớt của lưu huỳnh giảm trở nên linh động ,màu nâu cũng giảm dần, lúc đó làm lạnh nhanh biến thành khối dẻo có tính đàn hồi, gọi là ***lưu huỳnh dẻo***. Lưu huỳnh dẻo là dạng ***lưu huỳnh vô định hình***, không tan trong dung môi hữu cơ, để lâu ở nhiệt độ thường chuyển sang dạng tà phương.
- Đun nóng đến 444,6°C, lưu huỳnh sôi, màu sắc của hơi lưu huỳnh biến đổi dần từ vàng da cam sang màu vàng rơm.
- Khi ngưng tụ hơi lưu huỳnh rồi hạ dần nhiệt độ, quá trình biến đổi trạng thái, màu sắc, độ nhớt của lưu huỳnh lại xảy ra ngược lại.

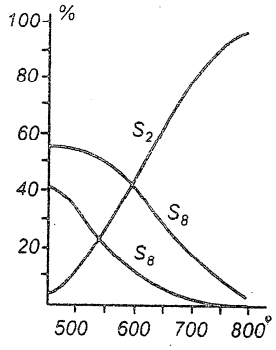
Tóm tắt :

Nhiệt độ :	< 119,3°C	119,3°C	~160°C	~190°C	~230°C	444,6°C	>444,6°C
Trạng thái :	rắn	trong suốt linh động không màu ↓ làm lạnh nhanh ↓ S hình kim	→nhớt dần	→nhớt nhất	→bớt nhớt ↓ làm lạnh nhanh ↓ S dẻo	hóa hơi	hơi
Màu sắc :	vàng		→ nâu	→ nâu đen	→ bớt nâu	→ vàng da cam	→ rơm
	Rắn S_8	Lỏng S_n (n > 8)				Hơi	

WWW.FACEBOOK.COM/DIENTHOAI

Giải thích sự biến đổi tính chất lý học của lưu huỳnh

Sự biến đổi tính chất như trên khi đun nóng là do sự thay đổi cấu tạo bên trong của tinh thể lưu huỳnh.



Hình 56. Thành phần hơi của S (theo % thể tích)

◦ – Ở nhiệt độ thường phân tử của lưu huỳnh có 8 nguyên tử, có cấu vòng kín 8 cạnh. Khi đun nóng đến khoảng 160°C, vòng S_8 bị đứt thành mạch hở, những phân tử này nối với nhau thành mạch dài hơn S_n (n > 8), vì vậy độ nhớt tăng lên và màu thay đổi theo. Người ta đã xác định mạch dài nhất ở 190°C, chỉ số n có giá trị khoảng 20.000 ($S_{20.000}$).

– Đun nóng đến trên 190°C, độ dài trung bình của mạch phân tử giảm xuống, nên độ nhớt giảm, cường độ màu cũng giảm theo, đến khoảng 300°C; n có giá trị khoảng 1000 (S_{1000})

◦ Đến 444,6°C lưu huỳnh hóa hơi. Trong hơi lưu huỳnh có cân bằng giữa các dạng:

$$S_8 \rightleftharpoons S_6 \rightleftharpoons S_4 \rightleftharpoons S_2$$

Từ hình 56 có thể thấy ở 600°C có khoảng 10% S_8 + 40%S_6 + 45%S_2.

– Gần 900°C, thực tế hơi lưu huỳnh chỉ gồm các phân tử S_2 có độ dài $S \leftrightarrow S = 1,90Å$

– Đến khoảng 1500°C, phân tử S_2 bắt đầu phân hủy thành nguyên tử : $S_2 = 2S$.

◦ Khi làm lạnh đột ngột lưu huỳnh lỏng hoặc hơi, cân bằng $S_8 \rightleftharpoons S_n$ không kịp chuyển dịch nên trong khối rắn có chứa các phân tử dạng khác nhau, các phân tử đó có tính chất không đồng nhất , nên những hỗn hợp này có tính chất khác biệt với tính chất của S_8. Chẳng hạn lưu huỳnh hoa hoặc lưu huỳnh dẻo đều tạo ra khi làm lạnh nhanh, sẽ không tan hoặc ít tan trong cacbon disunfua.

Khả năng hòa tan của lưu huỳnh tà phương và lưu huỳnh đơn tà

◦ Đều không tan trong nước , rất ít tan trong rượu và ete. Tan nhiều trong dầu hỏa, benzen, đặc biệt trong cacbon disunfua.

◦ Dưới đây là một số dự kiện về độ hòa tan của lưu huỳnh trong một số dung môi khác nhau.

Bảng 50

Độ tan của lưu huỳnh trong 100 gam CS_2

Nhiệt độ	% S	Nhiệt độ	% S	Nhiệt độ	% S
–11	14,2	+15	29,4	48	59,4
–8	15,1	22	31,6	55	64,5
0	22,5	38	48,6		

WWW.FREEBOOKVN.COM

Bảng 51

Độ tan của lưu huỳnh trong một số dung môi hữu cơ

Dung môi	Nhiệt độ	%S	Dung môi	Nhiệt độ	%S
Benzen	20	0,96	Clorofom	22	1,19
Benzen	71	4,19	Phenol	174	14,1
Toluen	23	1,46	Anilin	130	46,2
Ete	23,5	0,96			

(2) *Tính chất lý học của selen và telu*

Selen

Nguyên tố selen cũng tạo ra một số dạng thù hình như : Selen xám, selen đỏ, selen nâu trong số đó quan trọng hơn cả là selen xám.

- ***Selen xám*** còn gọi là ***selen kim loại*** là dạng bền nhất ở ngay nhiệt độ và áp suất thường , có cấu trúc dạng lục phương, gồm những mạch chữ chi dài Se_n , có ánh kim.

Là chất bán dẫn điện, đặc biệt khi chiếu sáng vào bề mặt , nên có ứng dụng rộng rãi làm tế bào quang điện, máy báo hiệu , chỉnh lưu dòng điện xoay chiều ...

- ***Selen đỏ*** kém bền hơn selen xám, có màu đỏ, có 2 dạng đều cấu trúc tinh thể dạng đơn tà là α-Se và β-Se. Phân tử selen đỏ gồm 8 nguyên tử Se_8.
- ***Selen nâu*** là dạng vô định hình , màu sắc chuyển từ đỏ sang nâu.
- Các dạng thù hình của selen đều không tan trong nước, hầu như không tan trong cacbon disunfua. Rất độc, tác dụng độc như asen. Với bất kỳ dạng nào, nhiệt độ sôi của selen cũng là 685^0C.

Hơi của selen có màu đỏ thẫm, gồm những phân tử Se_2, dễ bị nhiệt phân hơn thành nguyên tử so với lưu huỳnh.

Telu

- Biến thể thù hình bền nhất của telu là dạng tinh thể lục phương, có màu trắng bạc nên thường gọi là ***telu trắng bạc***, có ánh kim, có khả năng dẫn điện nên là chất bán dẫn điện.
- – Không tan trong các dung môi trơ, chỉ tan trong những chất lỏng nào tạo thành hợp chất hóa học với telu chẳng hạn H_2SO_4 đặc.

– Cũng như selen, các hợp chất của telu đều có độc tính cao nhưng kém hơn các hợp chất của selen.

- Hơi của telu có màu vàng óng gồm các phân tử Te_2. Những phân tử này cũng dễ bị nhiệt phân thành nguyên tử và dễ hơn nhiều so với Se và S như dẫn ra dưới đây:

WWW.LICBOOK.COM DAYKEM.QUYNHON

Phân tử	O_2	S_2	Se_2	Te_2
Độ dài liên kết d(X ⟷ X)(Å)	1,20	1,90	2,19	2,59
Năng lượng liên kết (kJ/mol)	494	351	264	222
% phân ly ($X_2 \rightleftharpoons 2X$) - ở 2000°C	–	~5%	~15%	~30%
- ở 2500°C	–	~15%	~30%	~60%

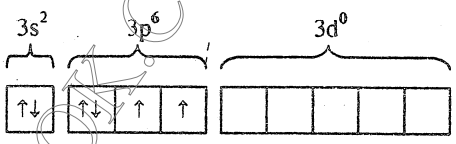
điều đó phù hợp với chiều giảm năng lượng liên kết giữa hai nguyên tử của mỗi nguyên tố.

6.6. Tính chất hóa học các nguyên tố S, Se, Te, Po

(1) Nhận xét chung

Mặc dù cùng nhóm VIA, nhưng các nguyên tố S, Se, Te, Po khác với O về nhiều tính chất hóa học.

- Từ các giá trị về năng lượng ion hóa và ái lực electron đã dẫn ra ở bảng 46 cho thấy S, Se, Te, ít âm điện hơn so với O, đặc biệt là Po, nên các hợp chất của chúng có đặc tính ion kém hơn, độ bền tương đối của liên kết giữa chúng với các nguyên tố khác và độ bền của liên kết hidro yếu hơn nhiều so với oxi.
- Ngoài oxi , nguyên tố lưu huỳnh được nghiên cứu kỹ hơn so với các nguyên tố còn lại. Lưu huỳnh là một phi kim điển hình, selen và telu có dấu hiệu là kim loại (chất bán dẫn) còn poloni là kim loại.
- Cũng như các nguyên tố ở chu kỳ 3, trong nguyên tử S các obitan d còn trống :



nên hóa trị cực đại là bằng 6, các nguyên tố còn lại cũng có tính tương tự. Trừ oxi, các nguyên tố còn lại trong nhóm VIA đặc biệt là lưu huỳnh, ngoài liên kết σ còn có khả năng tạo ra liên kết π kiểu "cho-nhận " $\pi_{p\rightarrow d}$ (tức là electron ở obitan p đặt vào obitan d còn trống), nhưng không tạo ra liên kết $\pi_{p\rightarrow p}$.

- Do có cấu trúc electron ở lớp ngoài cùng là ns^2np^4 nên đều có *tính oxi hóa* và có cả *tính khử* . Từ S đến Po tính oxi hóa giảm dần và hoạt tính khử tăng dần, nhận xét đó được minh họa bằng các phản ứng sau :

– S và Se không phản ứng với nước và với axit loãng, trong khi đó Te lại bị nước oxi hóa (ở 100°-160°C):

$$Te + 2H_2O = TeO_2 + 2H_2\uparrow$$

còn Po tác dụng với axit loãng như là một kim loại điển hình :

$$Po + 2HCl = PoCl_2 + H_2\uparrow$$

- Tương tự các phi kim khác, Se và Te bị HNO_3 đặc oxi hóa thành axit, còn Po cũng trong điều kiện đó lại tạo ra muối như các kim loại khác :

$$Se + 6HNO_3 \text{ đặc nóng} = H_2SeO_4 + 6NO_2\uparrow + 2H_2O$$

$$Po + 8HNO_3 \text{ đặc nóng} = Po(NO_3)_4 + 4NO_2\uparrow + 4H_2O$$

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEMQUYNHON

(2) Tính chất hóa học của lưu huỳnh

- Là phi kim điển hình nên lưu huỳnh có *tính oxi hóa* là chủ yếu, nhưng khác với oxi , khi tác dụng với chất có tính oxi hóa lớn hơn, lưu huỳnh thể hiện *tính khử*.
- Lưu huỳnh hóa hợp trực tiếp hoặc gián tiếp với hầu hết các nguyên tố tạo ra hợp chất *sunfua*.

Phụ chú 81 . Thuật ngữ *sunfua* để chỉ những hợp chất giữa lưu huỳnh với những nguyên tố có độ dương điện lớn chủ yếu là các kim loại, và những phi kim có độ âm điện thấp hơn như B, Si, Ge, P, As.

Một số nguyên tố không phản ứng trực tiếp với lưu huỳnh như nitơ, selen, telu, iot vàng, paladi, osimi ...

Phản ứng với hidro

Tạo ra H_2S và H_2S_x ($x = 2 \div 6$) nhưng chỉ H_2S mới được tạo ra trực tiếp khi đun nóng S trong luồng khí H_2 ở 600^0C :

$$S + H_2 = H_2S$$

Phản ứng với các nguyên tố nhóm I

- Li , Na tạo ra các hợp chất dạng Li_2S, Na_2S, Li_2S_2 , Na_2S_x ($x = 2 \div 5$); K, Rb, Cs tạo ra dạng M_2S và M_2S_x ($x = 2 \div 6$) trong đó dạng M_2S tạo ra trực tiếp khi nghiền kim loại với bột S ở nhiệt độ thường :

$$2M + S = M_2S$$

- Cu tạo ra Cu_2S và CuS :

  – Khi nung nóng bột S với bột Cu hoặc khi cho bột Cu mịn tác dụng với bột S ở áp suất cao tạo ra Cu_2S :

$$2Cu + S \xrightarrow{\text{nung nóng ; p cao}} Cu_2S$$

  – CuS cũng tạo ra khi cho H_2S qua dung dịch muối Cu^{2+} :

$$Cu^{2+} + H_2S = CuS + 2H^+$$

- Ag tạo ra Ag_2S khi nung nóng Ag với S bột :

$$2Ag + S \xrightarrow{\text{nung}} Ag_2S$$

Phản ứng với các nguyên tố nhóm II

- Các nguyên tố Be, Mg, Ca, Sr, Ba tạo ra sunfua dạng MS khi nung kim loại tương ứng trực tiếp với S :

$$Mg + S \xrightarrow{\text{nung}} MgS$$

cũng điều chế bằng cách cho H_2S tác dụng với oxit hoặc muối cacbonat kim loại tương ứng ở 1000^0C :

$$CaCO_3 + H_2S \xrightarrow{1000^0C} CaS + CO_2 + H_2O$$

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEMQUYNHON

- Zn, Cd, Hg tạo ra dạng ZnS, ZnS_2, CdS, HgS, HgS_2 chủ yếu được điều chế bằng phương pháp gián tiếp.

Riêng thủy ngân, có thể điều chế bằng cách nghiền Hg với lưu huỳnh hoa tạo ra HgS :

$$HgS + S = HgS$$

Phản ứng với các nguyên tố nhóm III

- Al tạo ra Al_2S, AlS, Al_2S_3 .
  - Al_2S , AlS chỉ tồn tại ở dạng hơi, bị phân hủy khi nung nóng.
  - Khi trộn bột nhôm với bột S rồi nung nóng tạo ra Al_2S_3:

$$2Al + 3S \xrightarrow{nung} Al_2S_3$$

nhưng dễ bị phân hủy khi tiếp xúc với nước :

$$Al_2S_3 + 6H_2O = 2Al(OH)_3\downarrow + 3H_2S\uparrow$$

- Gali tạo ra Ga_2S, GaS, Ga_2S_3 nhưng chỉ có Ga_2S_3 tạo ra trực tiếp khi nung Ga với S ở 1200^0C :

$$2Ga + 3S \xrightarrow{1200^0C} Ga_2S_3$$

Phản ứng với các nguyên tố nhóm IV

- Cacbon tạo ra hợp chất CS, C_3S_2, CS_2 nhưng chỉ có hợp chất cacbon disunfua CS_2 được tạo ra trực tiếp từ các nguyên tố khi cho hơi lưu huỳnh qua than nung đỏ :

$$C + 2S = CS_2$$

- Si tạo ra SiS_2 và SiS_{2x} nhưng chỉ có SiS_2 được điều chế trực tiếp khi nung silic vô định hình với lưu huỳnh :

$$Si_{vdh} + 2S = SiS_2$$

Silic disunfua cũng bị nước phân hủy :

$$SiS_2 + 6H_2O = SiO_2 + 6H_2\uparrow + 2SO_2\uparrow$$

- Ge, Sn, Pb đều có khả năng hóa hợp trực tiếp với lưu huỳnh khi nung nóng tạo ra GeS, SnS, PbS, ví dụ :

$$Pb + S \xrightarrow{t^0C} PbS$$

Ngoài ra các nguyên tố trên còn tạo ra các disunfua MS_2 bằng phương pháp gián tiếp.

Phản ứng với các nguyên tố nhóm V

- Nitơ không tác dụng trực tiếp với lưu huỳnh. Các hợp chất S_4N_4 , S_4N_2 đều tạo ra bằng phương pháp gián tiếp, chẳng hạn hợp chất S_4N_4 được tạo ra khi cho lưu huỳnh tác dụng với NH_3 lỏng.
- Photpho tạo ra các sunfua P_2S_3, P_2S_5 (tương tự P_2O_3, P_2O_5) bằng cách nung photpho với lưu huỳnh trong khí quyển CO_2 (cho S tan trong P trắng nóng chảy rồi nung ở nhiệt độ cao).

$$2P + 5S = 2P_2O_5$$

- As và Sb cũng tạo ra các hợp chất As_2S_3, As_2S_5 ; Sb_2S_3 , Sb_2S_5 khi nung nóng các nguyên tố đó với lưu huỳnh :

$$2As + 3S = As_2S_3$$

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEMQUYNHON

- Bitmut chỉ tạo ra Bi_2S_3 khi nung chảy Bi với lưu huỳnh :

$$2Bi + 3S \xrightarrow{t^0C} Bi_2S_3$$

Phản ứng với các nguyên tố nhóm VI

- Se và Te không tạo ra hợp chất với lưu huỳnh mà chỉ tạo ra dung dịch rắn.
- Cr phản ứng trực tiếp với S khi nung nóng tạo ra Cr_2S_3 :

$$2Cr + 3S \xrightarrow{t^0C} Cr_2S_3$$

ngoài ra crom còn tạo ra các hợp chất sunfua khác như CrS , Cr_3S_4 ...

Phản ứng với các nguyên tố nhóm VII

- Flo tạo ra các hợp chất florua hoặc poliflorua dạng S_2F_2 , S_2F_4, S_2F_{10}, SF_6, trong đó chỉ có S_2F_{10} và SF_6 là tạo ra trực tiếp từ nguyên tố :

$$S + 3F_2 = SF_6$$

- Clo phản ứng trực tiếp với lưu huỳnh khi cho khí Cl_2 qua lưu huỳnh nóng chảy tạo ra S_2Cl_2 (diclo disunfu) :

$$2S + Cl_2 = S_2Cl_2$$

sản phẩm tạo thành dễ bị nước phân hủy :

$$2S_2Cl_2 + 2H_2O = SO_2\uparrow + 3S\downarrow + 4HCl$$

ngoài ra còn tạo ra SCl_2 , SCl_4 , S_xCl_2 ($x = 2 \div 100$) bằng phương pháp gián tiếp. Chẳng hạn S_xCl_2 tạo ra khi hòa tan S trong S_2Cl_2 trong luồng khí hidro ở 860^0 - 875^0C.

- Brom tạo ra S_2Br_2 khi nung nóng S với Br_2 trong ampun hàn kín, sản phẩm cũng dễ bị nước phân hủy :

$$2S + Br_2 \xrightarrow{t^0C} S_2Br_2$$

$$2S_2Br_2 + 2H_2O = SO_2\uparrow + 3S\downarrow + 4HBr$$

- Iot không phản ứng với lưu huỳnh.

Phản ứng với một số nguyên tố nhóm VIII

- – Fe phản ứng trực tiếp với lưu huỳnh khi nung nóng tạo ra FeS :

$$Fe + S \xrightarrow{t^0C} FeS$$

Ngoài ra các hợp chất Fe_2S_3 , FeS_2 được tạo ra bằng phương pháp gián tiếp.

– Khi cho muối Fe(III) tác dụng với hidrosunfua tạo ra muối Fe(II) do ion Fe^{3+} đã oxi hóa H_2S. Ví dụ :

$$2FeCl_3 + H_2S = 2FeCl_2 + 2HCl + S$$

nhưng khi có mặt của amoniac hay khi cho muối Fe(III) tác dụng với $(NH_4)_2S$ tạo ra kết tủa màu đen Fe_2S_3 :

$$2FeCl_3 + 3H_2S + 6NH_3 = Fe_2S_3\downarrow + 6NH_4Cl$$

Kết tủa này bị axit phân hủy thành S và muối Fe(II) :

$$Fe_2S_3 + 4H^+ = 2Fe^{2+} + 2H_2S + S$$

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEM.QUYNHON

– FeS_2 là hợp chất thiên nhiên, khi nung nóng đến nhiệt độ 550^0-700^{0}C tạo ra FeS + S :

$$FeS_2 \xrightarrow{t^0C} FeS + S$$

– FeS dễ tan trong axit vô cơ và axit CH_3COOH nên người ta thường điều chế bằng cách cho muối Fe(II) tác dụng với dung dịch H_2S trong dung dịch amoniac hoặc cho tác dụng với $(NH_4)_2S$:

$$FeCl_2 + (NH_4)_2S = FeS\downarrow + 2NH_4Cl$$

◦ Coban tạo ra các sunfua CoS , Co_2S_3 , CoS_2, trong đó CoS là hợp chất thiên nhiên, trong thực tế có thể được điều chế bằng cách nung nóng Co với S :

$$Co + S \xrightarrow{t^0C} CoS$$

cũng được điều chế bằng cách cho muối Co(II) tác dụng với H_2S hoặc $(NH_4)_2S$ trong dung dịch amoniac :

$$CoCl_2 + (NH_4)_2S = CoS\downarrow + 2NH_4Cl$$

◦ Niken tạo ra NiS và NiS_2 nhưng chỉ có NiS là tạo ra trực tiếp từ các nguyên tố khi nung nóng :

$$Ni + S \xrightarrow{t^0C} NiS$$

◦ Iridi tạo ra Ir_2S_3 khi nung iridi với lưu huỳnh :

$$2Ir + 3S \xrightarrow{t^0C} Ir_2S_3$$

◦ Platin tạo ra PtS khi nung hỗn hợp bột mịn platin với lưu huỳnh :

$$Pt + S \xrightarrow{t^0C} PtS$$

còn PtS_2 tạo ra khi cho H_2S qua dung dịch $PtCl_4$:

$$2H_2S + PtCl_4 = PtS_2 + S\downarrow$$

Phản ứng với dung dịch axit

◦ Nói chung các phi kim không phản ứng với axit vô cơ loãng (nghĩa là với ion H^+) nhưng lại bị oxi hóa bởi axit có tính oxi hóa mạnh tạo ra oxit axit hoặc oxiaxit.

◦ Lưu huỳnh phản ứng với H_2SO_4 đặc nóng tạo ra SO_2 có Br_2 làm xúc tác :

$$S + 2H_2SO_4 \text{ đặc nóng} \xrightarrow{(Br_2)} 2SO_2\uparrow + 2H_2O$$

◦ Phản ứng với HNO_3 đặc nóng tạo ra NO_2 và H_2SO_4 có Br_2 làm xúc tác :

$$S + 6HNO_3 \text{ đặc nóng} \xrightarrow{(Br_2)} H_2SO_4 + 6NO_2\uparrow + 2H_2O$$

Phản ứng với dung dịch kiềm

◦ Lưu huỳnh tác dụng với dung dịch kiềm đặc nóng tạo ra thiosunfat và sunfua :

$$6NaOH + 4S = 2Na_2S + Na_2S_2O_3 + 3H_2O$$

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEM.QUYNHON

Nếu lưu huỳnh dư sẽ phản ứng với sunfua tạo ra polysunfua :

$$Na_2S + 4S = Na_2S_5$$

hoặc trong kiềm nóng chảy tạo ra sunfit :

$$3S + 6NaOH_{\text{nóng chảy}} = 2Na_2S + Na_2SO_3 + 3H_2O$$

- Nếu đun sôi lưu huỳnh với sữa vôi chất lỏng thu được có chứa canxi thiosunfat và canxi pentasunfua :

$$3Ca(OH)_2 + 12S = 2CaS_5 + CaS_2O_3 + 3H_2O$$

nếu sản phẩm phản ứng đó tác dụng với HCl sẽ thu được sữa lưu huỳnh dạng kết tủa trắng :

$$2CaS_5 + CaS_2O_3 + 6HCl = 3CaCl_2 + 12S\downarrow + 3H_2O$$

Phản ứng với muối

- Khi nung nóng một số muối có tính oxi hóa mạnh như KNO_3, $KClO_3$, $K_2Cr_2O_7$... sẽ oxi hóa lưu huỳnh tạo ra SO_2 :

$$2KNO_{3\ \text{rắn}} + 2S \xrightarrow{\text{nung nóng}} K_2SO_4 + SO_2\uparrow + N_2\uparrow$$

$$2KClO_{3\ \text{rắn}} + 3S \xrightarrow{\text{nung nóng}} 2KCl + 3SO_2\uparrow$$

$$4K_2Cr_2O_{7\ \text{rắn}} + 3S \xrightarrow{\text{nung nóng}} 4K_2CrO_4 + 3SO_2\uparrow + 2Cr_2O_3$$

- Tan trong dung dịch sunfit tạo ra thiosunfat :

$$Na_2SO_3 + S = Na_2S_2O_3$$ ($Na_2S_2O_3$ thiosunfat)

(3) *Tính chất hóa học của selen, telu, poloni*

Phản ứng với hidro

- Selen tác dụng trực tiếp với H_2 có xúc tác ở 250°C tạo ra hidro selenua :

$$Se + H_2 \xrightarrow{250^0C} SeH_2$$

- Telu không phản ứng với hidro phân tử nhưng phản ứng được với hidro mới sinh :

$$Te + 2\underline{H} \xrightarrow{(Al + HCl)} TeH_2$$

- Poloni không phản ứng với hidro ở nhiệt độ thường nhưng khi đun nóng tạo ra hợp chất kém bền :

$$Po + H_2 = PoH_2$$

Phản ứng với các halogen

Phản ứng trực tiếp tạo ra các halogenua tương ứng :

- Với selen tạo ra các hợp chất :

SeF_4 SeF_6

Se_2Cl_2 $SeCl_2$

$SeBr_2$ $SeBr_4$

SeI_2 SeI_4

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEM.QUYNHON

- Với telu tạo ra các hợp chất :

TeF_4 TeF_6
$TeCl_2$ $TeCl_4$
$TeBr_2$ $TeBr_4$

- Với poloni tạo ra các hợp chất :

$PoCl_2$ $PoCl_4$
$PoBr_2$ $PoBr_4$

Phản ứng với nitơ và photpho

- Selen và telu đều không tác dụng trực tiếp với nitơ. Hợp chất có thành phần Se_4N_4 được điều chế bằng phương pháp gián tiếp.
- Khi nung photpho trong khí quyển hidro tạo ra photpho selenua :

$$2P + Se = P_2Se$$

ngoài ra phản ứng trực tiếp còn tạo ra các hợp chất có thành phần P_4Se_3 , P_2Se_3 , P_2Se_5...

Phản ứng với kim loại

Cũng như lưu huỳnh, selen và telu đều phản ứng trực tiếp với kim loại khi đun nóng tạo ra selenua và telurua kim loại :

$$M + X_2 = M_2X_n \quad (n \text{ là hóa trị của } M)$$
$$2Na + Se = Na_2Se$$
$$2Al + 3Te = Al_2Se_3$$

Phản ứng với H_2O

- Selen tinh thể không tác dụng với nước, nhưng selen vô định hình khử được hơi nước ở nhiệt độ cao :

$$Se \text{ (vdh) } + 2H_2O \text{ hơi } \xrightarrow{150^0C} SeO_2 + 2H_2\uparrow$$

- Telu cũng có phản ứng tương tự :

$$Te + 2H_2O \xrightarrow{100\text{-}150^0C} TeO_2 + 2H_2\uparrow$$

Phản ứng với dung dịch axit hoặc dung dịch kiềm

- Phản ứng xảy ra tương tự như với lưu huỳnh :

$$Se + 2H_2SO_4 \text{ đặc sôi} = SeO_2 + 2SO_2\uparrow + 2H_2O$$
$$Se + 6HNO_3 \text{ đặc nóng} = H_2SeO_4 + 6NO_2\uparrow + 2H_2O$$
$$3Se + 6NaOH \text{ đặc nóng} = Na_2SeO_3 + 2Na_2Se + 3H_2O$$

$$Te + 3H_2SO_4 \text{ đặc nóng} = H_2TeO_4 + 3SO_2\uparrow + 2H_2O$$
$$2Te + 8HNO_3 \text{ đặc sôi} = 2TeO_2 + 8NO_2\uparrow + 4H_2O$$
$$3Te + 6NaOH \text{ đặc nóng} = Na_2TeO_3 + 2Na_2Te + 3H_2O$$

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEM.QUYNHON

6.7. *Hợp chất với hidro của S, Se, Te*

Lưu huỳnh, selen, telu đều tạo ra những hợp chất hidro sunfua, hidro selenua, hidro telurua, trong đó hidro sunfua được nghiên cứu nhiều hơn .

(1) Hidro sunfua H_2S

Lưu huỳnh tạo ra với hidro một số hidrua có công thức chung là H_2S_x (x = 1÷6) gọi là hidro polisunfua hay là *sunfan*.

Khi x = 1 phân tử H_2S có dạng góc $\angle(HSH) = 92^0$, độ dài liên kết d(S ⟷ H) = 1,33Å. So với H_2O góc hóa trị bé hơn ($\angle(HOH) = 105^0$) độ dài liên kết dài hơn d(O ⟷ H) = 0,92Å nên có nhiều tính chất khác với nước.

Tính chất lý học của H_2S

- Lưu huỳnh có độ âm điện thấp hơn oxi nên khả năng tạo ra liên kết hidro giữa các phân tử H_2S kém hơn so với H_2O, vì vậy ở điều kiện thường H_2S là chất khí không màu, nhiệt độ nóng chảy $-85,6^0$C, nhiệt độ sôi $-60,8^0$C. Mùi trứng thối, rất độc.

Phụ chú 82.

- Mùi trứng thối là mùi của H_2S do protein phân hủy tạo ra H_2S_n.
- Độc tính của H_2S gây ra do có khả năng phản ứng với ion Fe(II) trong máu tạo ra kết tủa FeS , cơ thể thiếu máu gây ra hiện tượng chóng mặt, nhức đầu, da xanh... Sự ngộ độc kinh niên với lượng nhỏ H_2S gây ra tình trạng mệt mỏi của cơ thể.
- Giới hạn nồng độ của H_2S trong không khí là 0,01 mg/ lít không khí, quá giới hạn đó đã gây ra hiện tượng ngộ độc nặng.

- Là chất có cực , nhưng cực tính thấp hơn H_2O, với độ dài lưỡng cực là 1,19Å.
- H_2S khí có thể hóa lỏng khi nén dưới áp suất 15-16atm ở nhiệt độ thường. Là chất lỏng linh động như ete, có khối lượng riêng là 0,938 gam / ml. H_2S lỏng dẫn điện kém hơn nhiều so với H_2O và là dung môi giống với chất lỏng hữu cơ hơn là với nước, đặc biệt H_2S lỏng không hòa tan nước đá.
- H_2S rắn là một khối tinh thể màu trắng, nặng hơn H_2S lỏng.
- H_2S tan trong nước và trong rượu dẫn ra ở bảng 52. Khi đun nóng độ tan giảm khá nhanh và khi đun sôi có thể giải phóng hoàn toàn khỏi dung dịch lượng khí đã hòa tan.

Bảng 52

Độ hòa tan của hidro sunfua trong nước và trong rượu

Nhiệt độ ^{0}C	V (lít) khí H_2S trong1 lít nước	V (lít) khí H_2S trong1 lít rượu	Nhiệt độ ^{0}C	V (lít) khí H_2S trong1 lít nước	V (lít) khí H_2S trong1 lít rượu
0	4,375	17.891	20	2,905	7,415
5	3,965	14,776	25	2,604	5,625
10	3,586	11,992	30	2,329	–
15	3,233	9,539	35	2,080	–

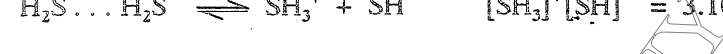
WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEM.QUYNHON

Tính chất hóa học của H_2S

- Ở trạng thái lỏng , H_2S cũng *tự ion hóa* như H_2O nhưng kém hơn nhiều :

$$H_2S \ldots H_2S \rightleftharpoons SH_3^+ + SH^- \qquad [SH_3]^+[SH]^- = 3.10^{-33}$$

- Trong dung dịch nước gọi là ***axit sunfuhidric***, là một ***axit yếu 2 lần axit*** (yếu hơn cả axit cacbonic) :



$$H_2S + H_2O \rightleftharpoons HS^- + H_3O^+ \qquad (K_1 = 8{,}9.10^{-8})$$

$$HS^- + H_2O \rightleftharpoons S^{2-} + H_3O^+ \qquad (K_2 = 1{,}3.10^{-13})$$

- So với nước, H_2S ***kém bền nhiệt*** hơn, khi đun nóng đến 400^0C bắt đầu phân hủy và đến 1700^0C thì phân hủy hoàn toàn thành nguyên tố :

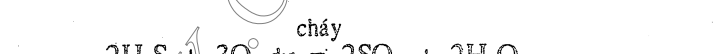
$$H_2S \overset{1700^0C}{=} H_2 + S$$

- Do kém bền nhiệt nên H_2S ***có tính khử mạnh***, tác dụng với nhiều chất có tính oxi hóa chủ yếu tạo ra S.

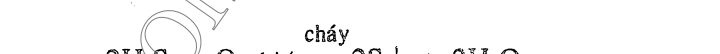
Tác dụng với oxi

Khi tác dụng với oxi, bị oxi hóa tạo ra S, SO_2 hoặc H_2SO_4 phụ thuộc vào điều kiện phản ứng :

– Trong không khí , H_2S cháy theo các phương trình :

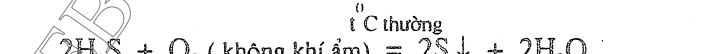


$$2H_2S + 3O_2 \text{ dư} \overset{\text{cháy}}{=} 2SO_2 + 2H_2O$$



$$2H_2S + O_2 \text{ thiếu} \overset{\text{cháy}}{=} 2S\downarrow + 2H_2O$$

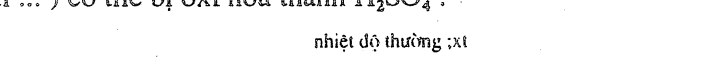
– Nếu trong không khí ẩm, ở nhiệt độ thường cũng xẩy ra phản ứng tương tự :



$$2H_2S + O_2 \text{ (không khí ẩm)} \overset{t^0C \text{ thường}}{=} 2S\downarrow + 2H_2O$$

chính phương trình đó đã giải thích vì sao các dung dịch H_2S lại bị vẫn đục và vì sao trong thiên nhiên có nhiều nguồn tạo ra H_2S nhưng không có sự tích tụ H_2S trong khí quyển.

– Nếu H_2S để trong không khí ẩm, ở nhiệt độ thường có chất xúc tác chẳng hạn chất xốp (bề mặt vải ...) có thể bị oxi hóa thành H_2SO_4 :



$$H_2S + 2O_2 \text{ (không khí ẩm)} \overset{\text{nhiệt độ thường ;xt}}{=} H_2SO_4$$

phản ứng đó đã giải thích tại sao quần áo chóng bị hỏng khi tắm ở các suối nước nóng.

Tác dụng với chất oxi hóa khác

Thế điện cực chuẩn của quá trình :

$$S + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2S \qquad E^0 = +0{,}14V$$

WWW.TAOEBOOK.COM/DAYKEM.QUYNHON

nên H_2S khử được nhiều chất :

- Khử được muối Fe(III) thành muối Fe(II) :

$$2FeCl_3 + H_2S = 2FeCl_2 + S\downarrow + 2HCl$$

- Khử H_2SO_4 đặc thành SO_2 :

$$H_2SO_4 + H_2S = SO_2\uparrow + S\downarrow + 2H_2O$$

- Khử SO_2 thành S :

$$SO_2 + H_2S = S\downarrow + H_2O$$

- Khử HNO_3 đặc thành NO_2 :

$$2HNO_3 + H_2S = 2NO_2\uparrow + S\downarrow + 2H_2O$$

và $$8HNO_3 + H_2S = 8NO_2\uparrow + H_2SO_4 + 4H_2O$$

- Khử được các halogen thành halogenua :

$$H_2S + Br_2 = S\downarrow + 2HBr$$

$$H_2S + I_2 = S\downarrow + 2HI$$

Riêng Cl_2 cũng có phản ứng tương tự nhưng khi có mặt của nước tạo thành H_2SO_4 :

$$H_2S + 4Cl_2 + 4H_2O = H_2SO_4 + 8HCl$$

- Khử được HNO_2 (hoặc dung dịch $NaNO_2$ đã axit hóa) tạo ra S và NO :

$$H_2S + 2HNO_2 = 2NO\uparrow + S\downarrow + 2H_2O$$

- Trong môi trường axit , H_2S làm mất màu tím của dung dịch $KMnO_4$, làm mất màu vàng da cam của dung dịch $K_2Cr_2O_7$:

$$2KMnO_4 + 5H_2S + 4H_2SO_4 = 2KHSO_4 + 2MnSO_4 + 5S\downarrow + 8H_2O$$

$$K_2Cr_2O_7 + 3H_2S + 5H_2SO_4 = 2KHSO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 3S\downarrow + 7H_2O$$

Điều chế H_2S

Phản ứng tổng hợp H_2S từ H_2 và S không xảy ra ở điều kiện thường, chỉ khi đun nóng đến gần 350^0C mới xảy ra phản ứng :

$$H_2 + S \rightleftharpoons H_2S \qquad \Delta H = -20,92 \text{ kJ/mol}$$

nhưng nếu nhiệt độ cao hơn cân bằng sẽ chuyển dịch theo chiều phân hủy, do đó trong thực tế không điều chế bằng phương pháp tổng hợp như trên, mà bằng các phương pháp như sau :

- Cho FeS hoặc Na_2S tác dụng với dung dịch HCl 20% hoặc H_2SO_4 25% trong bình Kíp :

$$FeS + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2S\uparrow$$

$$Na_2S + 2HCl = 2NaCl + H_2S\uparrow$$

- Cho H_2O tác dụng với nhôm sunfua thu được H_2S tinh khiết :

$$Al_2S_3 + 6H_2O = 2Al(OH)_3\downarrow + 3H_2S\uparrow$$

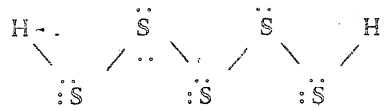
- Đun nóng đến khoảng 300^0C một hỗn hợp gồm lưu huỳnh bột với paraphin và amiăng (thạch miên) theo tỷ lệ khối lượng 3 : 5 : 2 tương ứng :

$$S \text{ bột} + \text{paraphin} + \text{amiăng} \xrightarrow{\text{nung nóng}} H_2S\uparrow + \ldots$$

Phương pháp này khá thuận lợi vì khi đun nóng phản ứng mới xảy ra, nếu ngừng đun phản ứng sẽ ngừng lại.

WWW.HACEBOOK.COM/DAYKEM.QUYNHON

Phụ chú 83. ◦ Hidro polysunfua có công thức là H_2S_x (x = 2 ÷ 6), phân tử có giây lưu huỳnh dạng chữ chi



◦ Là những chất dạng nhờn, màu vàng có mùi khó chịu. Đã tách ra được ở trạng thái tự do các chất như :

H_2S_2 : nhiệt độ nóng chảy = −88°C ; nhiệt độ sôi = 75°C.

H_2S_3 : nhiệt độ nóng chảy = −52°C ; nhiệt độ sôi = 69°C đo ở 20 atm.

H_2S_5 : nhiệt độ nóng chảy = − 50°C.

◦ Đều dễ bị phân hủy thành H_2S và S nhất là khi đun nóng.

(2) Các hợp chất sunfua

◦ Axit sunfuhidric là axit 2 lần axit nên tạo ra hai loại muối :

– Muối trung tính (chứa anion S^{2-}) gọi là *muối sunfua.*

– Muối axit (chứa anion HS^-) gọi là muối *hidro sunfua* hay *sunfua axit*)

◦ Vì quá trình S + 2e = S^{2-} là quá trình thu nhiệt (~ 420 kJ/mol) nên sự tạo thành ion S^{2-} không có lợi về năng lượng, do đó trừ sunfua kim loại kiềm và kiềm thổ là hợp chất ion , còn lại các hợp chất sunfua khác chủ yếu là hợp chất cộng hóa trị.

Thành phần các sunfua

◦ Các sunfua và hidro sunfua tương tự các oxit và hidroxit về thành phần và tính chất, chẳng hạn với các nguyên tố chu kỳ 3 :

	Na	Mg	Al	Si	P	S
Oxit	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	SO_3
Sunfua	Na_2S	MgS	Al_2S_3	SiS_2	P_2S_5	–
Hidroxit	NaOH	$Mg(OH)_2$	$Al(OH)_3$	H_4SiO_4	H_3PO_4	H_2SO_4
Hidrosufua	NaSH	$Mg(SH)_2$	$Al(SH)_3$	H_4SiS_4	H_3PS_4	–
Tính chất	bazơ		lưỡng tính	axit		

Tính chất các sunfua

◦ Cũng như các oxit, các sunfua kim loại hoạt động mạnh đều bị thủy phân tạo ra môi trường kiềm. Ví dụ các sunfua các nguyên tố nhóm IA tan trong nước và bị thủy phân

$$Na_2S + HOH \rightleftharpoons NaSH + NaOH$$

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEM.QUYNHON

- Sunfua các nguyên tố phi kim tương tự các oxit phi kim, bị thủy phân tạo thành axit tương ứng nên được gọi là ***sunfua anhidrit*** hoặc ***thioanhidrit*** :

$$SiS_2 + 3H_2O \rightleftharpoons H_2SiO_3 + 2H_2S$$

- Cũng như các oxit axit , các sunfua có tính axit cũng phản ứng với nước tạo thành axit :

$$P_2S_5 + 8H_2O = 2H_3PO_4 + 5H_2S\uparrow$$

- Cũng như các oxit lưỡng tính, các sunfua lưỡng tính không tan trong nước, nhưng trong đó một số sunfua như Al_2S_3 , Fe_2S_3 , Cr_2S_3 lại bị nước phân hủy hoàn toàn :

$$Al_2S_3 + 6H_2O = 2Al(OH)_3\downarrow + 3H_2S\uparrow$$

- Cũng như các oxit, các sunfua có tính bazơ tác dụng với sunfua có tính axit tạo ra muối của axít chứa lưu huỳnh gọi là ***muối thio*** :

$$Na_2S + CS_2 = Na_2CS_3$$

(natri thiocacbonat)

Các muối thio dễ bị phân hủy tạo thành H_2S và sunfua tương tự muối của axit chứa oxi :

$$Na_2CS_3 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + H_2CS_3$$

$$H_2CS_3 = H_2S + CS_2$$

Các nhóm sunfua kim loại

- Dựa vào khả năng hòa tao trong nước và trong axit, người ta chia các sunfua kim loại thành 3 nhóm :

– Các sunfua tan trong nước và phản ứng với nước như :

Na_2S , K_2S , CaS , BaS , Al_2S_3 , Fe_2S_3 , Cr_2S_3 ...

– Các sunfua không tan trong nước nhưng tan trong axit loãng, như :

MnS , FeS , CoS , NiS , $SnS_{(\beta)}$ ...

– Các sunfua không tan trong nước và không tan trong axit như :

CuS , Ag_2S , CdS , HgS , PbS ...

- Đa số các sunfua không tan đều có màu đặc trưng, chẳng hạn :

ZnS trắng	CdS vàng	MnS hồng	Sb_2S_3 da cam
CuS đen	FeS đen	HgS đen	Bi_2S_3 đen

- Tích số tan của một số sunfua kim loại như sau :

Bảng 53

Tích số tan của một số sunfua

Hợp chất	Tích số tan	Hợp chất	Tích số tan
MnS	$2,5.10^{-13}$	CuS	$4,3.10^{-36}$
FeS	$5,0.10^{-18}$	CdS	$7,9.10^{-29}$
CoS	$4,0.10^{-21}$	SnS_β	$1,0.10^{-25}$
NiS	$3,2.10^{-29}$	PbS	$2,5.10^{-27}$
ZnS	$1,6.10^{-22}$	HgS	$1,6.10^{-52}$
		As_2S_3	$6,3.10^{-50}$

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEMQUYNHON

Phương pháp điều chế sunfua

Các sunfua được điều chế bằng các phương pháp sau :

- Nung kim loại với lưu huỳnh :

$$Fe + S = FeS$$

- Cho H_2S tác dụng với bazơ :

$$H_2S + 2NaOH = Na_2S + 2H_2O$$

- Cho muối sunfua tan tác dụng với dung dịch muối :

$$(NH_4)_2S + Pb(CH_3COO)_2 = PbS\downarrow + 2NH_4CH_3COO$$

- Cho H_2S tác dụng với dung dịch muối :

$$H_2S + Pb(CH_3COO)_2 = PbS\downarrow + 2CH_3COOH$$

Natri sunfua

- Trong các muối của axit sunfuhidric được điều chế nhân tạo thì natri sunfua (Na_2S) có nhiều ứng dụng trong thực tế. Dùng làm chất khử trong công nghiệp sản xuất thuốc nhuộm , dùng làm chất rụng lông gia súc trong công nghiệp thuộc da động vật ...

- Là chất tinh thể không màu dễ tan trong nước và bị thủy phân tạo ra môi trường kiềm mạnh .

Kết tinh từ dung dịch tạo ra dạng hidrat $Na_2S.9H_2O$ hoặc $Na_2S.5H_2O$.

- Trong không khí , dung dịch Na_2S bị oxi hóa nhanh chóng thành thiosunfat :

$$2Na_2S + 2O_2 + H_2O = Na_2S_2O_3 + 2NaOH$$

- Ở trạng thái nóng chảy hoặc dung dịch có khả năng hòa tan S tạo ra hỗn hợp natri polysunfua :

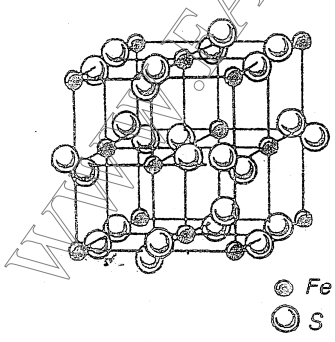
$$Na_2S + (n-1)S = Na_2S_n$$

- Trong công nghiệp , Na_2S được điều chế bằng cách cho cacbon khử Na_2SO_4 ở 1000^0C :

$$Na_2SO_4 + C \xrightarrow{1000^0C} Na_2S + CO_2\uparrow$$

nếu có xúc tác là muối sắt, Na_2SO_4 có thể bị CO hoặc H_2 khử thành Na_2S ở 600^0C :

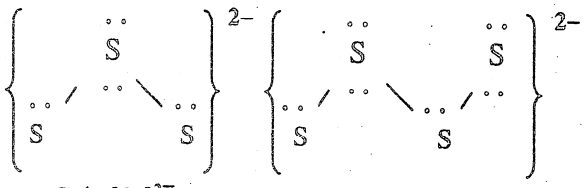
$$Na_2SO_4 + 4H_2 \xrightarrow{600^0C} Na_2S + 4H_2O$$



Hình 57. Cấu tạo tinh thể pyrit FeS_2

Lưu huỳnh cũng có khả năng tạo ra hợp chất polysunfua tương tự peoxit chẳng hạn Na_2S_n BaS_2 (tương tự BaO_2).

- Các gốc pesunfua có cấu tạo dạng mắt xích :



Gốc $[S_3]^{2-}$ Gốc $[S_4]^{2-}$

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEM.QUYNHON

- Các pesunfua thường gặp trong thiên nhiên, có ứng dụng rộng rãi là khoáng pyrit FeS_2 (sắt pesunfua) có cấu tạo như hình 57.
- Cũng như các peoxit các pesunfua thể hiện cả tính oxi hóa và tính khử :

$$Na_2S_2 + SnS = SnS_2 + Na_2S$$
(oxi hóa)

$$4FeS_2 + 11O_2 = 2Fe_2O_3 + 8SO_2$$
(khử)

$$Na_2S_2 = Na_2S + S$$
(tự oxi hóa - khử)

(3) *Các hợp chất H_2Se, H_2Te*

Tính chất

- Các hợp chất hidro selenua H_2Se và hidro telurua H_2Te ở điều kiện thường là chất khí không màu, mùi thối và rất độc ! Một số đặc điểm của hai chất trên (so với H_2O và H_2S) dẫn ra ở bảng 54.
- Trong dãy $H_2O - H_2S - H_2Se - H_2Te$ độ dài liên kết tăng và năng lượng liên kết giảm; mặt khác, khác với H_2O và H_2S , H_2Se và H_2Te lại đều là hợp chất thu nhiệt chứng tỏ khả năng nhiệt phân giảm dần, trong khi H_2O rất bền nhiệt thì H_2Te lại phân hủy ngay ở nhiệt độ thường thành nguyên tố.

Bảng 54

Một số đặc điểm của H_2Se và H_2Te

Đặc điểm	H_2O	H_2S	H_2Se	H_2Te
Góc hóa trị ∠HXH	105^0	92^0	91^0	90^0
Độ dài liên kết (Å)	0,96	1,33	1,47	1,69
Năng lượng trung bình của liên kết (kJ/mol)	463	347	276	238
Nhiệt độ nóng chảy (^0C)	0	−85,6	−60,4	−51
Nhiệt độ sôi (^0C)	100	−60,75	−41,5	−18
Nhiệt tạothành ΔH(kJ/mol)	−286	−20	+77,5	+143

- Trong nước, H_2Se và H_2Te tan nhiều hơn so với H_2S, tạo thành dung dịch axit yếu và tính axit tăng từ H_2O đến H_2Te :

	H_2O	H_2S	H_2Se	H_2Te
Hằng số ion hóa K_1	$1,3.10^{-14}$	$8,7.10^{-8}$	$1,9.10^{-4}$	$2,3.10^{-3}$

Tính axit tăng →

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEM.QUYNHON

- Đều là những chất có tính khử và tính khử cũng tăng dần theo trật tự trên.
  - Ở điều kiện thường H_2Se và H_2Te đều bị oxi không khí oxi hóa thành Se và Te :

$$2H_2X + O_2\,(\text{không khí}) = 2H_2O + 2X \quad (X \text{ là Se hoặc Te})$$

  - Khi đốt cháy tạo ra oxit tương ứng :

$$H_2X + 3O_2 \overset{\text{đốt}}{=} 2XO_2 + 2H_2O \quad (X \text{ là Se hoặc Te})$$

  - Tác dụng với HNO_3 đặc :

$$H_2Se + 6HNO_3\,\text{đặc} = H_2SeO_3 + 6NO_2\uparrow + 3H_2O$$
$$H_2Te + 6HNO_3\,\text{đặc} = TeO_2\downarrow + 6NO_2\uparrow + 4H_2O$$

Phương pháp điều chế

- H_2Se có thể điều chế bằng phương pháp tổng hợp từ nguyên tố :

$$Se + H_2 \overset{250^0C}{=} H_2Se$$

- H_2Te chủ yếu được điều chế bằng phương pháp gián tiếp khi cho telurua của một số kim loại tác dụng với nước hoặc với axit , ví dụ :

$$Al_2Te_3 + 6H_2O = 2Al(OH)_3\downarrow + 3H_2Te\uparrow$$

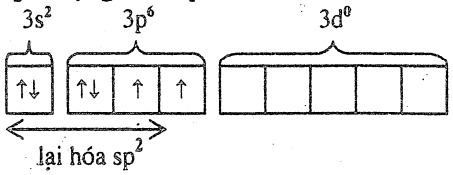
6.8. Các hợp chất chứa oxi của S(IV), Se(IV), Te(IV)

(1) Lưu huỳnh dioxit SO_2

Đặc điểm cấu tạo phân tử SO_2

Lưu huỳnh có khả năng tạo ra một số oxit như SO , S_2O_3 , SO_2 , SO_3 , S_2O_7 , SO_4 trong đó có nhiều ứng dụng quan trọng là SO_2 và SO_3.

- SO_2 có tên gọi là *lưu huỳnh dioxit* (hoặc *anhidrit sunfurơ* cũng còn gọi là *khí sunfurơ*) có cấu tạo dạng góc tương tự phân tử ozon (O_3) hoặc phân tử nitơ dioxit (NO) Góc hóa trị $\angle(OSO) = 119,5^0$; độ dài liên kết $d(S \leftrightarrow O) = 1,43Å$.
- Cũng như nguyên tử O trong phân tử O_3 , hoặc nguyên tử N trong phân tử NO, nguyên tử S trong phân tử SO_2 ở trạng thái sp^2 :



  - Hai obitan lai hóa sp^2 liên kết với 2 obitan p của 2 nguyên tử oxi hình thành góc 120^0 tạo ra 2 liên kết σ.
  - Một obitan lai hóa còn lại có cặp electron tự do.

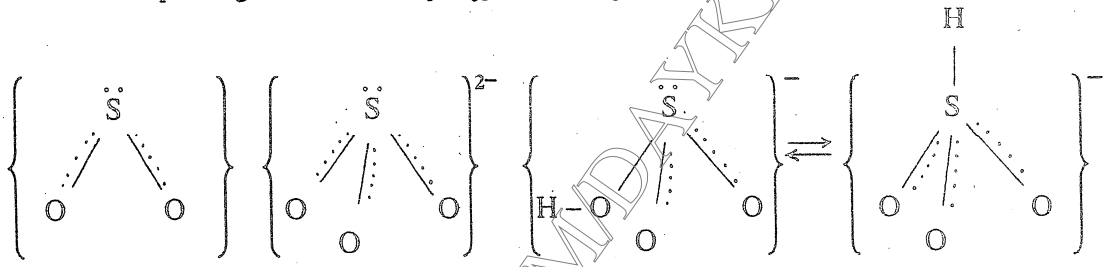
WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEM.QUYNHON

– Một obitan p không lai hóa (p_z) của nguyên tử S với một electron chưa ghép đôi định hướng thẳng góc với mặt phẳng phân tử hình thành liên kết π (π_{p-p}) với obitan p của nguyên tử O cũng có một electron chưa liên kết .

– Ngoài liên kết-π không định vị như trên, trong phân tử SO_2 còn có một phần liên kết π cho nhận ($\pi_{p \to d}$) tạo ra do cặp electron tự do của nguyên tử O đặt vào obitan d còn trống của nguyên tử S.

Đặc điểm cấu tạo của ion $[SO_3]^{2-}$

• Ion $[SO_3]^{2-}$ có cấu tạo dạng chóp tam giác với nguyên tử S ở đỉnh. Nguyên tử S trong ion $[SO_3]^{2-}$ hoặc ion $[HSO_3]^{2-}$ đều ở dạng lai hóa sp^3 : Ba obitan lai hóa sp^3 tạo ra 3 liên kết σ với 3 nguyên tử O . Một obitan lai hóa còn lại gồm cặp electron tự do hướng vào đỉnh của chóp tam giác, do đó ion $[SO_3]^{2-}$ dễ dàng tạo ra ion $[HSO_3]^{2-}$ dạng hình tứ diện.



SO_2 ion $[SO_3]^{2-}$ $[HSO_3]^{2-}$

Tính chất lý học và giản đồ trạng thái của SO_2

• Ở điều kiện thường SO_2 là chất khí không màu, mùi khó chịu, có tính tẩy màu mạnh. Khối lượng riêng là 2,9266 gam/cm^3, tỉ khối so với không khí 2,2638.

• Nhiệt độ nóng chảy $-72,7^0C$; nhiệt độ sôi -10^0C (dễ hóa lỏng).

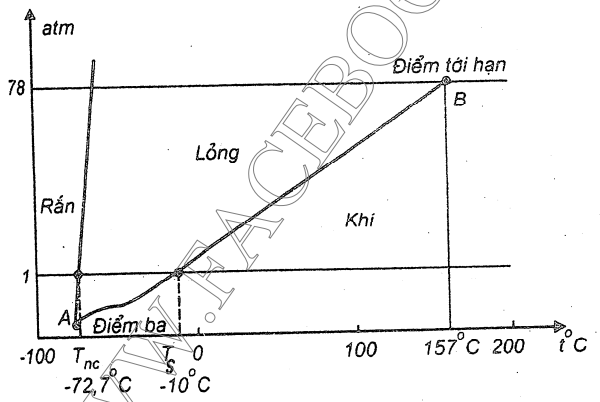
• SO_2 lỏng không màu, linh động, khối lượng riêng là 1,4911 gam/cm^3 ở -20^0C . Khi bay hơi hấp thụ nhiều nhiệt nên hạ nhiệt độ xuống rất thấp có thể đến -57^0C và trong chân không có thể làm lạnh đến -68^0C.

• SO_2 rắn là tinh thể dạng bông trắng.

• Từ giản đồ trạng thái (hình 58) :

– Điểm ba A ứng với nhiệt độ $-75,5^0C$ và áp suất $1,65.10^{-3}$ atm.

– Điểm tới hạn B ứng với nhiệt độ 157^0C và áp suất 78 atm.



Hình 58. Giản đồ trạng thái của SO_2

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEMQUYNHON

- Vì phân tử không đối xứng nên phân tử SO_2 có cực tính lớn, ở trạng thái lỏng là dung môi ion hóa tốt cho nhiều chất vô cơ hoặc hữu cơ, nhưng so với nước khả năng ion hóa kém hơn.
- Cũng do là chất có cực nên dễ tan trong nước, ngoài ra tan trong rượu, trong ete, trong cacbon disunfua (bảng 55).

Bảng 55

Độ tan của SO_2 trong nước và trong rượu

Nhiệt độ (^{0}C)	Thể tích SO_2 dung dịch	trong1 thể tích bão hòa	Nhiệt độ (^{0}C)	Thể tích SO_2 dung dịch	trong1 thể tích bão hòa
	Trong nước	Trong rượu		Trong nước	Trong rượu
5	59,816	175,36	25	30,768	84,20
10	51,385	142,22	30	25,819	25,819
15	43,561	115,78	35	21,234	21,234
20	36,206	96,44	40	17,030	17,030

Tính chất hóa học của SO_2 và muối sunfit

Tính axit

Dung dịch trong nước của SO_2 có tồn tại cân bằng :

$$SO_2 + nH_2O \rightleftharpoons SO_2.nH_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HSO_3^- + (n-2)H_2O$$

Là *axit yếu 2 lần axit*, gọi là *axit sunfurơ* tạo ra 2 loại muối là *muối hidrosunfit* chứa anion HSO_3^- và *muối sunfit* chứa anion $[SO_3]^{2-}$:

$$H_2SO_3 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HSO_3^- \quad K_1 = 2.10^{-2}$$

$$HSO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + SO_3^{2-} \quad K_2 = 6.10^{-8}$$

Tính khử

- Do còn cặp electron tự do nên SO_2 , SO_3^{2-}, HSO_3^- đều có *tính khử mạnh*. Từ thế điện cực :

$$SO_4^{2-} + 2e + 4H^+ \rightleftharpoons H_2SO_3 + H_2O \qquad E^0 = +0,17V$$

$$SO_4^{2-} + 2e + H_2O \rightleftharpoons SO_3^{2-} + OH^- \qquad E^0 = -0,936V$$

cho thấy trong môi trường kiềm thể hiện tính khử mạnh hơn trong môi trường axit.

- Trong không khí, các muối sunfit và hidrosunfit đều bị oxihóa thành muối sunfat :

$$2Na_2SO_3 + O_2 = 2Na_2SO_4$$

$$2NaHSO_3 + O_2 = 2NaHSO_4$$

- O_2 phản ứng với SO_2 tạo ra SO_3 có Pt đen làm xúc tác ở 400^{0}C :

$$2SO_2 + O_2 \overset{400^0C;\ Pt}{\rightleftharpoons} 2SO_3$$

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEM.QUYNHON

- Dung dịch nước brom bị mất màu đỏ nâu khi tiếp xúc với SO_2 :

$$SO_2 + Br_2 + 2H_2O = 2HBr + H_2SO_4$$

Clo cũng có phản ứng tương tự :

$$SO_2 + Cl_2 + 2H_2O = 2HCl + H_2SO_4$$

$$Na_2SO_3 + Cl_2 + H_2O = 2HCl + Na_2SO_4$$

nếu có than hoạt tính làm xúc tác tạo ra sunfuryl clorua :

$$SO_2 + Cl_2 = SO_2Cl_2$$

- H_2O_2 tác dụng với SO_2 tạo ra H_2SO_4, hoặc Na_2O_2 bốc cháy trong SO_2 tạo ra muối Na_2SO_4 :

$$H_2O_2 + SO_2 = H_2SO_4$$

$$Na_2O_2 + SO_2 = Na_2SO_4$$

- PbO_2 màu cánh gián cũng cháy sáng khi nung nóng với SO_2 tạo ra $PbSO_4$ màu trắng :

$$PbO_2 + SO_2 = PbSO_4$$

- Các chất oxihóa mạnh khác như HNO_3 , $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, dung dịch muối Fe(III) ... đều oxi hóa SO_2 , sunfit , hidrosunfit tạo ra H_2SO_4 hoặc muối sunfat :

$$2HNO_3 + SO_2 = H_2SO_4 + 2NO_2$$

$$2KMnO_4 + 5SO_2 + 2H_2O = 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 2H_2SO_4$$

$$K_2Cr_2O_7 + 3KHSO_3 + H_2O = Cr_2(SO_4)_3 + 5KOH$$

$$2FeCl_3 + SO_2 + 2H_2O = 2FeCl_2 + H_2SO_4 + 2HCl$$

Tính oxi hóa

Do nguyên tử lưu huỳnh trong phân tử có bậc oxi hóa +4 nên khi tác dụng với chất khử mạnh hơn, SO_2 còn thể hiện tính oxi hóa :

- $SO_2 + 2H_2S = 3S + 2H_2O$

- $SO_2 + 2H_2 \xrightarrow{500^0C} S + 2H_2O$ (a)

- $SO_2 + 2C \xrightarrow{800^0C} S + 2CO$ (b)

- $SO_2 + 2CO \xrightarrow{500^0C;\ xt} S + 2CO_2$

Các phản ứng (a), (b) được dùng trong thực tế để thu hồi S từ khí thải có chứa SO_2, như khí thải ở các nhà máy luyện kim.

- Khi nung nóng một số kim loại trong khí SO_2, chẳng hạn :

$$2Mg + SO_2 = 2MgO + S$$

$$2Mg + 3SO_2 = MgSO_3 + MgS_2O_3$$

(Magie thiosunfat)

- Kali , sắt cháy trong khí SO_2 :

$$4K + 3SO_2 = K_2SO_3 + K_2S_2O_3$$

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEM.QUYNHON

Tính bền nhiệt

◎ SO_2 bị nhiệt phân thành S và SO_3, còn muối sunfit các kim loại hoạt động bị nhiệt phân thành muối sunfat và muối sunfua :

$$3SO_2 \xrightarrow{1200^0C} S + 2SO_3$$

$$4K_2SO_3 \xrightarrow{600^0C} 3K_2SO_4 + K_2S$$

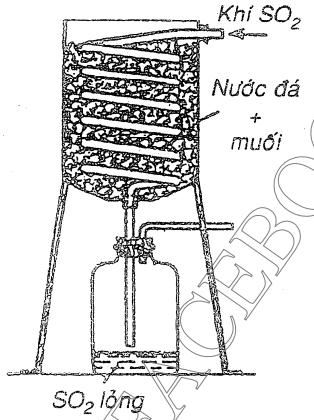
◎ SO_2 được dùng điều chế H_2SO_4 và điều chế muối canxi hidrosunfit $Ca(HSO_3)_2$, muối này chỉ được biết trong dung dịch, được dùng trong công nghiệp xenlulozơ để tách linhin ra khỏi gỗ.

SO_2 còn được dùng trong công nghiệp sản xuất phẩm nhuộm, công nghiệp tẩy trắng vải, sợi, len, tơ... mà không thể dùng các chất oxi hóa khác để tẩy trắng .

Điều chế SO_2 và muối sunfit

◎ Trong công nghiệp SO_2 được điều chế bằng cách đốt cháy S hoặc nung các khoáng chứa lưu huỳnh như pyrit, galen ...

$$4FeS_2 + 11O_2 = 2Fe_2O_3 + 8SO_2$$



Hình 59. Bình điều chế SO_2 lỏng

◎ Trong phòng thí nghiệm được điều chế bằng các phương pháp sau :

- Nung vỏ bào Cu với H_2SO_4 :

$$Cu + 2H_2SO_4 \text{ đặc} = CuSO_4 + SO_2\uparrow + 2H_2O$$

- Đun nóng lưu huỳnh với H_2SO_4 đặc :

$$S + 2H_2SO_4 \text{ đặc nóng} = 3SO_2\uparrow + 2H_2O$$

- Cho H_2SO_4 tác dụng với Na_2SO_3 hoặc $NaHSO_3$:

$$Na_2SO_3 + H_2SO_4 \text{ loãng} = Na_2SO_4 + SO_2\uparrow + H_2O$$

- Đun nóng hỗn hợp $CuSO_4$ khan hoặc $FeSO_4$ với lưu huỳnh :

$$2CuSO_4 + S = 2CuO + 3SO_2\uparrow$$

◎ Để điều chế SO_2 lỏng người ta dùng ống sinh hàn xoắn, ướp lạnh phía ngoài bằng hỗn hợp sinh hàn gồm nước đá + muối ăn (hình 59) rồi cho luồng khí SO_2 đã làm khô bằng $CaCl_2$ qua ống sinh hàn, thu được SO_2 lỏng ở bình ngưng cũng được ướp lạnh.

◎ Các muối sunfit được điều chế bằng cách cho SO_2 tác dụng với hidroxit hoặc muối cacbonat kim loại tương ứng trong dung dịch nước. Ví dụ :

$$Na_2CO_3 + 2SO_2 + H_2O = 2NaHCO_3 + CO_2\uparrow$$

$$Na_2CO_3 + 2NaHSO_3 = 2Na_2SO_3 + CO_2\uparrow + H_2O$$

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEMQUYNHON

Phụ chú 84 . 1/ H_2SO_3 có khả năng tồn tại 2 dạng đồng phân :

Cả 2 dạng đồng phân đó đều có khả năng chuyển hóa lẫn nhau. Hiện tượng đồng phân nghịch đảo như thế (tức là hiện tượng hai hay nhiều đồng phân dễ dàng chuyển hóa cho nhau) gọi là ***hiện tượng tôtome*** .

2/ Khí sunfurơ là khí độc, có tác dụng kích thích đường hô hấp, thở phải nhiều có khả năng loạn trí. Cơ thể mỗi người khác nhau có thể nhạy cảm khác nhau với khí SO_2. Với thực vật cũng có độ nhạy cảm tương tự. Khí SO_2 dễ làm mất màu cành hoa hồng là do loại hoa này có độ nhạy cảm đặc biệt với SO_2 !

3/ ***Disunfu dioxit*** (S_2O_2 hoặc SO) được tạo ra khi phóng điện êm qua hỗn hợp SO_2 và hơi lưu huỳnh dưới áp suất thấp :

$$SO_2 + S = S_2O_2$$

- Là chất không màu dạng khí, khi làm lạnh trong không khí lỏng tạo ra chất rắn màu vàng da cam, ở nhiệt độ thường không phản ứng với oxi của không khí, bị nước phân hủy tạo ra S và ***axit polythionic*** :

$$5S_2O_2 + 2H_2O = (10 - 2n)S + 2H_2S_nO_6$$

- Khi đốt nóng tạo ra SO_2 và S :

$$S_2O_2 = SO_2 + S$$

4/ ***Disunfu trioxit*** (S_2O_3) là chất rắn tinh thể màu xanh lam được tạo ra khi cho S tác dụng với SO_3 khan :

$$SO_3 + S = S_2O_3$$

Bị nước phân hủy tách ra S và hỗn hợp trong đó có H_2SO_4 và $H_2S_nO_6$:

$$S_2O_3 + H_2O \rightarrow S + H_2SO_4 + H_2S_nO_6 + ...$$

5/ . ***Disunfu heptoxit*** (S_2O_7) và ***sunfu tetraoxit*** (SO_4) đều được tạo ra khi phóng điện êm qua hỗn hợp gồm $SO_2 + O_2$ dưới áp suất thấp.

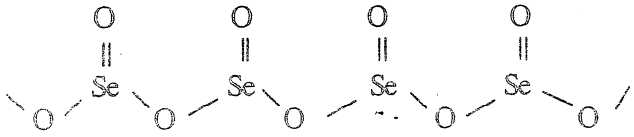
S_2O_7 là chất lỏng dạng dầu, SO_4 là chất rắn dạng tinh thể màu trắng. Cả hai đều bị nhiệt phân hủy tạo ra O_2 và đều là chất oxi hóa mạnh.

(2) *Các dioxit và oxiaxit tương ứng của selen và telu*

Selen dioxit và telu dioxit

- Khác với SO_2, các dioxit của selen và telu đều là hợp chất polime có cấu tạo gấp khúc với trạng thái lai hóa sp^3 của nguyên tố trung tâm :

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEMQUYNHON



- SeO_2 là chất rắn dạng tinh thể màu trắng, dễ tan trong nước, trong rượu, trong H_2SO_4. Nóng chảy ở 340°C dưới áp suất. Có khả năng thăng hoa ở 315°C tạo thành tinh thể dạng hình kim. Hơi SeO_2 màu vàng gồm những phân tử SeO_2 tương tự SO_2.
- TeO_2 là chất rắn tinh thể màu trắng, nóng chảy ở 733°C, thăng hoa ở 450°C, hầu như không tan trong nước.
- Từ Se — Te — Po tính axit của các dioxit giảm và tính bazơ tăng :

$$SeO_2 \qquad TeO_2 \qquad PoO_2$$

Tính a xit giảm ↘ tính bazơ tăng ↗

Chẳng hạn :

- SeO_2 tan trong nước tạo ra dung dịch axit :

$$SeO_2 + H_2O = H_2SeO_3$$

- TeO_2 không tan trong nước nhưng tan trong kiềm :

$$TeO_2 + 2KOH = K_2TeO_3 + H_2O$$

(Kali telurit)

- PoO_2 chỉ tan trong kiềm nóng chảy và còn có thể tác dụng với axit như là một oxit bazơ :

$$PoO_2 + 2KOH \text{ nóng chảy} = K_2PoO_3 + H_2O$$

$$PoO_2 + 2H_2SO_4 = Po(SO_4)_2 + 2H_2O$$

- Khác với SO_2 , các oxit SeO_2 và TeO_2 đều là chất oxi hóa mạnh, dễ bị khử thành Se và Te :

$$SeO_2 + 2SO_2 = Se + 2SO_3$$

Phản ứng cũng chứng tỏ SeO_2 có tính oxi hóa cao hơn SO_2 .

- SeO_2 được điều chế bằng cách nung H_2SeO_3 ở nhiệt độ cao khoảng 200-250°C :

$$H_2SeO_3 = SeO_2 + H_2O$$

- TeO_2 được điều chế bằng cách cho Te tác dụng với HNO_3 đặc đun nóng ở khoảng 60-80°C sau đó nung sản phẩm ở nhiệt độ cao :

$$Te + 4HNO_3 \text{ đặc} = H_2TeO_3 + 4NO_2\uparrow + H_2O$$

($TeO_2.xH_2O$)

$$TeO_2.xH_2O = TeO_2 + xH_2O$$

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEMQUYNHON

Axit selenơ H_2SeO_3 và axit telurơ $TeO_2.xH_2O$

◦ Khác với axit sunfurơ, ***axit selenơ*** có khả năng tách ra ở dạng tự do, là chất rắn dạng tinh thể không màu. Mất nước khi để trong bình hút ẩm chứa H_2SO_4, chảy rữa khi để trong không khí ẩm. Dễ tan trong nước và trong rượu.

◦ Là axit yếu:

$$H_2SeO_3 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HSeO_3^- \quad K_1 = 2,37.10^{-3}$$

$$HSeO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + SeO_3^{2-} \quad K_2 = 4,8.10^{-9}$$

Tạo ra muối ***selenit*** có chứa anion SeO_3^{2-} và muối ***hidro selenit*** chứa anion hidro selenit $HSeO_3^-$.

◦ Là chất có ***tính oxi hóa:***

$$H_2SeO_3 + 4HCl_{đặc} = Se\downarrow + 2Cl_2\uparrow + 3H_2O$$

$$H_2SeO_3 + 4HI = Se\downarrow + 2I_2\downarrow + 3H_2O$$

$$H_2SeO_3 + 2H_2S = Se\downarrow + 2S\downarrow + 3H_2O$$

◦ Bên cạnh tính oxi hóa, H_2SeO_3 còn thể hiện ***tính khử,*** nhưng mức độ thể hiện kém hơn tính oxi hóa:

$$H_2SeO_3 + H_2O_2 = H_2SO_4 + H_2O$$

$$2KMnO_4 + 5H_2SeO_3 + 3H_2SO_4 = 5H_2SeO_4 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 3H_2O$$

◦ Axit selenơ được điều chế bằng cách cho selen bột tan trong HNO_3 loãng:

$$3Se + 4HNO_{3\text{-loãng}} + H_2O = 3H_2SeO_3 + 4NO\uparrow$$

◦ Khác với H_2SeO_3, ***axit telurơ*** không tách được ở trạng thái tự do, có khuynh hướng trùng hợp hóa, nên khi cho axit tác dụng với muối telurit chỉ thu được kết tủa có thành phần $TeO_2.xH_2O$.

◦ Là ***axit 2 lần axit*** với $K_1 = 2,5.10^{-3}$; $K_2 = 2,8.10^{-8}$

◦ Có ***tính oxi hóa*** nhưng yếu hơn H_2SeO_3, chẳng hạn oxi hóa được SO_2 nhưng không oxi hóa được iotua.

◦ Là chất lưỡng tính, tác dụng với kiềm tạo ra muối telurat, với axit tạo ra muối Te(IV):

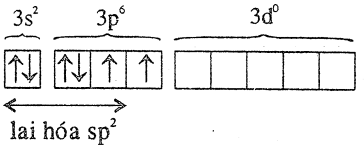
$$TeO_2.xH_2O + 2NaOH = Na_2TeO_3 + (x+1)H_2O$$

$$TeO_2.xH_2O + 4HI = TeI_4 + (x+2)H_2O$$

6.9. Lưu huỳnh trioxit SO_3

(1) Cấu tạo phân tử SO_3

Trong phân tử SO_3, nguyên tử S ở trạng thái lai hóa sp^2:



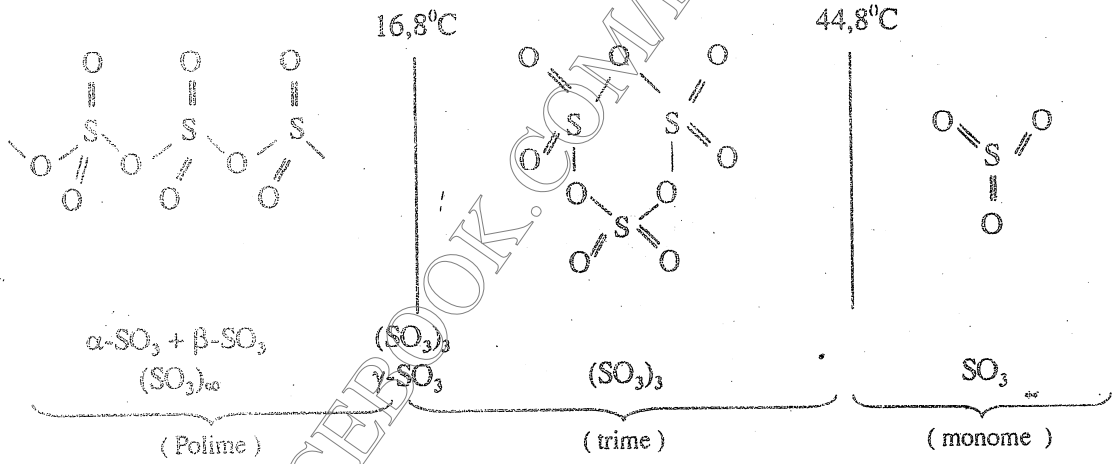
WWW.LABOOKDIENQUYNHON

- Ba obitan lai hóa tạo ra liên kết σ với các obitan p của 3 nguyên tử O.
- Một obitan p còn lại không lai hóa của nguyên tử S có 1 electron độc thân định hướng thẳng góc với mặt phẳng phân tử, tạo ra liên kết π kiểu p - p với obitan p có 1 electron độc thân của nguyên tử O.
- Ngoài liên kết π kiểu p - p trong phân tử SO_3 còn có một phần liên kết π kiểu "cho-nhận" ($\pi_{p\to d}$) tạo ra do cặp electron tự do của nguyên tử O đặt vào obitan d còn trống của nguyên tử S.

Kết quả , phân tử SO_3 có dạng mặt phẳng tam giác đều với góc ở tâm 120^0; độ dài liên kết d(S ⟷ O) = 1,43Å . Nhiệt độ nóng chảy $44,8^0$C, ở điều kiện thường là chất lỏng.

- Dưới $16,8^0$C, anhidrit sunfuric tồn tại ở dạng rắn gồm các dạng thù hình α-SO_3 và β-SO_3.

Cả 2 dạng thù hình đó đều có cấu tạo dạng sợi (gọi là ***dạng thù hình sợi***) gồm những phân tử polime mạch thẳng $(SO_3)_\infty$ có độ dài khác nhau, đều do các nhóm tứ diện SO_4 liên kết với nhau qua nguyên tử O chung.



- Ở $16,8^0$C, anhidrit sunfuric tồn tại ở dạng thù hình γ-SO_3 gồm những phân tử trime mạch vòng $(SO_3)_3$, là chất ở trạng thái rắn trong suốt như nước đá, nên gọi là ***dạng thù hình kiểu nước đá.***
- Ở khoảng nhiệt độ $16,8^0$C đến $44,8^0$C, anhidrit sunfuric tồn ở dạng lỏng dễ bay hơi gồm những phân tử trime mạch vòng, cấu tạo bởi 3 nhóm tứ diện SO_4 liên kết với nhau qua nguyên tử O chung.
- Trên $44,8^0$C, tồn tại ở trạng thái hơi gồm những phân tử riêng lẻ SO_3.

Nguyên nhân nào đã gây ra hiện tượng trùng hợp của anhidrit sunfuric? Và nguyên nhân đó đã giải thích được tính chất nào của của anhidrit sunfuric ?

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEMQUYNHON

- Trạng thái lai hóa sp^2 của nguyên tử lưu huỳnh dễ chuyển sang trạng thái lai hóa sp^3 là trạng thái đặc trưng của lưu huỳnh, do vậy từ cấu trúc tam giác dễ chuyển sang cấu trúc tứ diện đã gây ra hiện tượng trùng hợp hóa của anhidrit sunfuric.
- Cũng do hiện tượng trùng hợp mà thành phần của dạng thù hình sợi không đồng nhất nên không thể xác định được nhiệt độ nóng chảy của anhidrit sunfuric.
- Cũng vậy, do cấu trúc đặc biệt của các dạng thù hình nên nhiều tính chất lý học và hoạt tính hóa học của các dạng thù hình khác nhiều so với dạng monome.
- Cũng do dễ chuyển từ trạng thái lai hóa sp^2 sang trạng thái sp^3 nên anhidrit sunfuric dễ hóa hợp với các phân tử như H_2O, HF, HCl , NH_3 ...

(2) *Tính chất của SO_3*

Anhidrit sunfuric là oxit axit đồng thời là chất oxi hóa mạnh.

- *Bị nhiệt phân hủy* gần như hoàn toàn khi nung nóng đến 1000^0C :

$$2SO_3 \xrightarrow{1000^0C} 2SO_2 + O_2$$

- *Trung hòa bazơ hoặc oxit bazơ* tạo thành muối :

$$SO_3 + BaO = BaSO_4$$

- *Oxi hóa mạnh* nhiều chất tạo ra SO_2, chẳng hạn oxi hóa HBr tạo ra Br_2 :

$$SO_3 + 2HBr = Br_2 + SO_2 + H_2O$$

- *Tham gia phản ứng hóa hợp* với nhiều chất :

– Phản ứng mạnh với nước tạo thành H_2SO_4, bốc khói trong không khí ẩm tạo ra sa mù khó ngưng tụ đồng thời phát nhiệt lớn :

$$SO_3 + H_2O = H_2SO_4 \qquad \Delta H = -89,12 \text{ kJ/mol}$$

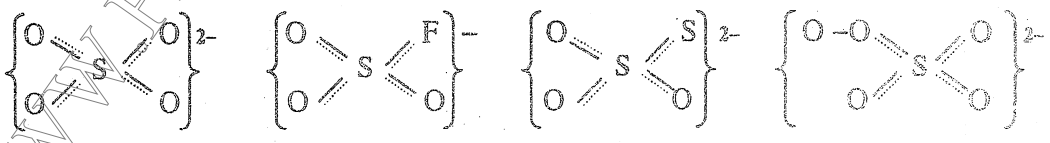
Do có ái lực mạnh với nước nên SO_3 có thể hóa than nhiều chất hữu cơ như xenlulozơ, đường ...

$$C_{12}H_{22}O_{11} + nSO_3 \rightarrow C + \ldots$$

– Phản ứng với HF , HCl tạo thành axit :

$$SO_3 + HF = H[SO_3F] \quad (\text{axit flosunfonic})$$

Những anion như $[SO_4]^{2-}$ $[SO_3F]^-$ $[SO_3Cl]^-$ $[SO_3S]^-$ $[SO_3N]^{2-}$ $[SO_3(O_2)]^{2-}$ tức là $S_2O_3^{2-}$ đều có cấu trúc tứ diện :



$[SO_4]^{2-}$ (Sunfat) — $[SO_3F]^-$ (flosunfonat) — $[SO_3S]^-$ (thiosunfat) — $[SO_5]^{2-}$ (peoxisunfat)

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEM.QUYNHON

(3) Điều chế SO_3

◦ Trong công nghiệp được điều chế bằng cách oxi hóa SO_2 bằng O_2 không khí có xúc tác là Pt hoặc V_2O_5:

$$2SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2SO_3$$

◦ Trong phòng thí nghiệm điều chế bằng cách chưng oleum:

$$H_2SO_4.nSO_3 = H_2SO_4 + (n-1)SO_3 \uparrow$$

6.10. Các axit chứa oxi của lưu huỳnh

Lưu huỳnh tạo ra một số axit chứa oxi, ngoài axit sunfurơ đã trình bày ở phần trên, các axit quan trọng còn lại như :

◦ Axit polysunfuric : $H_2S_{n+1}O_{3n+4}$ $(n \geq 0)$

n = 0	H_2SO_4	axit sunfuric
n = 1	$H_2S_2O_7$	axit disunfuric
n = 2	$H_2S_3O_{10}$	axit trisunfuric
n = 3	$H_2S_4O_{13}$	axit tetrasunfuric

◦ Axit thiosunfuric $H_2S_2O_3$

◦ Axit peoxisunfuric:

H_2SO_5 axit peoxi monosunfuric

H_2SO_8 axit peoxi disunfuric

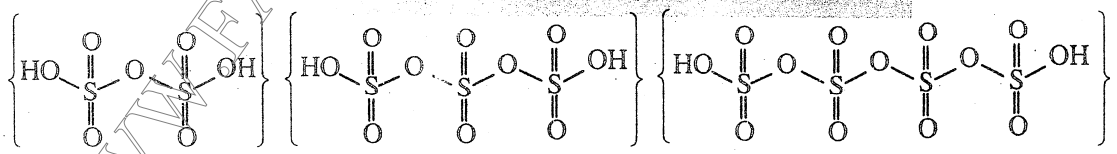
◦ H_2SnO_6 axit polythionơ

v.v...

(1) Oleum và axit sunfuric

◦ Oleum là chất lỏng, nặng, độ nhớt cao, không màu, bốc khói trong không khí ẩm do khả năng hấp thụ hơi nước rất mạnh.

◦ Thành phần của oleum là hỗn hợp gồm các axit polysunfuric có công thức tổng quát là $H_2S_{n+1}O_{3n+4}$ tạo ra khi cho SO_3 tan trong H_2SO_4 tinh khiết, những axit này đều có cấu trúc tứ diện:



$H_2S_2O_7$ (axit disunfuric)

$H_2S_3O_{10}$ (axit trisunfuric)

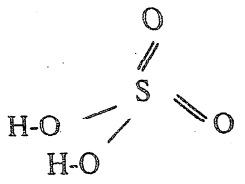
$H_2S_4O_{13}$ (axit tetrasunfuric)

Tổng quát ta có : $H_2SO_4 + nSO_3 = H_2SO_4.nSO_3$ (oleum)

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEM.QUYNHON

(2) Tính chất của axit sunfuric

- Phân tử H_2SO_4 có cấu trúc tứ diện lệch :



d (S ⟷ O) = 1,45Å

d (S ⟷ OH) = 1,53Å

- Là chất lỏng, nặng, độ nhớt cao, không màu, không mùi, hóa rắn ở 10,4°C.

Tác dụng với nước

- Có khả năng ***hấp thụ mạnh hơi nước*** nên được dùng làm chất làm khô các hóa chất, ở nồng độ nào H_2SO_4 cũng có khả năng hấp thụ hơi nước kể cả dung dịch 20%, vì áp suất hơi nước trên bề mặt của dung dịch H_2SO_4 là khá nhỏ, chẳng hạn ở 25°C :

Nồng độ dung dịch :	50%	60%	70%	80%	90%
Áp suất hơi nước (mmHg)	5,5	2,5	0,5	0,2	0,01

- Không những có khả năng hút ẩm mà còn có khả năng hóa khan các tinh thể hidrat hóa như :

$$CuSO_4.5H_2O \xrightarrow{H_2SO_4\ đặc} CuSO_4 + 5H_2O$$

(xanh lam) (trắng)

- Chiếm đoạt các nguyên tố tạo ra H_2O có trong thành phần phân tử của một số chất vô cơ :

$$2HClO_4 \xrightarrow{H_2SO_4\ đặc} Cl_2O_7 + H_2O$$

hoặc một số chất hữu cơ :

– Hóa than xenlulozơ hoặc sacarozơ :

$$C_{12}H_{22}O_{11} \xrightarrow{H_2SO_4\ đặc} 12C + 11\,H_2O$$

– Biến axit fomic thành CO :

$$HCOOH \xrightarrow{H_2SO_4\ đặc} CO\uparrow + H_2O$$

– Biến axit oxalic thành hỗn hợp CO + CO_2 :

$$\begin{matrix}COOH\\|\\COOH\end{matrix} \xrightarrow{H_2SO_4\ đặc} CO\uparrow + CO_2\uparrow + H_2O$$

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEMQUYNHON

Khả năng tự ion hóa

- Có khả năng tự ion hóa theo phương trình :

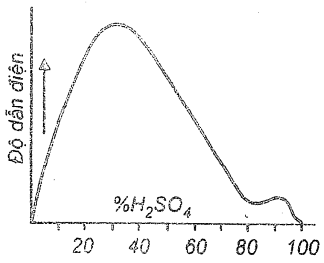
$$H_2SO_4 \ldots H_2SO_4 = SO_4H_3^+ + HSO_4^-$$

Không những thế, H_2SO_4 lỏng còn là dung môi ion hóa tốt nên hòa tan được nhiều axit, lúc đó axit yếu hơn đóng vai trò chất bazơ, axit mạnh hơn đóng vai trò axit, chẳng hạn :

$$\underset{(\text{bazơ})}{CH_3COOH} + \underset{(\text{axit})}{H_2SO_4} = [CH_3COOH_2]^+ + HSO_4^-$$

$$\underset{(\text{axit})}{HClO_4} + \underset{(\text{bazơ})}{H_2SO_4} = [H_3SO_4]^+ + ClO_4^-$$

- H_2SO_4 tinh khiết không lẫn tạp chất hầu như không dẫn điện, nhưng dung dịch trong nước là ***chất dẫn điện tốt***. Từ hình 60 cho thấy dung dịch 30% có độ dẫn điện cao nhất ứng với dạng hidrat $H_2SO_4.2H_2O$ có nhiệt độ nóng chảy $+8^0C$.



Hình 60. Đường cong độ dẫn điện của dung dịch H_2SO_4

- Khi đun sôi dung dịch H_2SO_4 loãng thì mới đầu nước bay hơi, nhiệt độ sôi bắt đầu tăng dần đến 337^0C thì dừng lại, lúc đó nồng độ H_2SO_4 đạt đến 98,5%.

Ngược lại , khi đun nóng dung dịch có nồng độ cao hơn 98,5%, SO_3 sẽ thoát dần, nhiệt độ sôi tăng dần, đến 337^0C thì không đổi , lúc đó nồng độ đạt đến 98,5%. Đó là hỗn hợp đồng sôi của H_2SO_4.

Vậy nhiệt độ 337^0C được coi là *nhiệt độ sôi* của H_2SO_4.

- Tan vô hạn trong nước, khối lượng riêng và nồng độ của dung dịch H_2SO_4 dẫn ra dưới đây làm ví dụ :

Bảng 56

Khối lượng riêng và nồng độ dung dịch H_2SO_4 ở 20^0C

D (gam/ml)	C%(g/100gdd)	C_M (mol/lit)	D (gam/ml)	C%(g/100gdd)	C_M (mol/lit)
1,05	7,704	0,825	1,65	73,37	12,34
1,15	21,38	2,507	1,70	77,63	13,46
1,25	33,82	4,310	1,75	82,09	14,65
1,30	39,68	5,259	1,80	87,69	16,09
1,40	50,50	7,208	1,82	91,11	16,91
1,50	60,17	9,202	1,83	93,64	17,47
1,60	69,09	11,27	1,835	95,72	17,91

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEM.QUYNHON

- Trong quá trình tan phát một nhiệt lượng lớn do quá trình hidrat hóa lớn của phân tử H_2SO_4, chẳng hạn :

$$H_2SO_4 + 2H_2O = H_2SO_4.2H_2O$$

Vì vậy khi pha loãng dung dịch H_2SO_4 từ dung dịch đặc chỉ được rót dần từng lượng nhỏ axit đặc vào nước, vừa rót vừa khuấy đều, tuyệt đối không làm ngược lại !

Tính axit

- H_2SO_4 là *axit mạnh* 2 lần axit :

$$H_2SO_4 + H_2O = H_3O^+ + HSO_4^- \quad (\text{phân ly hoàn toàn})$$

$$HSO_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + SO_4^{2-} \quad K = 10^{-2}$$

có đầy đủ tính chất của một axit như phản ứng với kim loại, phản ứng trung hòa, phản ứng với muối ...

- Dung dịch loãng hòa tan được nhiều kim loại tạo ra muối sunfat và H_2; không phản ứng với Hg, Pb, Cu, Bi, Sb và các kim loại quý như Ag, Au, Pt.

- Cu không khử được ion H_3O^+ trong dung dịch H_2SO_4 loãng, nhưng dung dịch H_2SO_4 loãng lại hòa tan được Cu khi có mặt của O_2 (không khí) :

$$2Cu + O_2 + 2H_2SO_4 = 2CuSO_4 + 2H_2O$$

do $E^0(O_2 + 4H^+ / 2H_2O) = +1,23V$; $E^0(Cu^{2+} / Cu) = +0,34V$.

- Một số kim loại như Al, Ni, Cr khó tan trong dung dịch H_2SO_4 loãng, vì trên bề mặt các kim loại đó đều có màng oxit mỏng bền vững bảo vệ.

Cần chú ý rằng khi các kim loại tác dụng với dung dịch H_2SO_4 loãng tạo ra khí H_2 như các axit khác là nhờ khả năng oxi hóa của ion hidroxoni H_3O^+ :

$$Fe + 2H_3O^+ = Fe^{2+} + H_2\uparrow + H_2O$$

Tính oxi hóa

- Ngoài tính axit, H_2SO_4 đặc có *tính oxi hóa mạnh*, nhất là khi đun nóng. Khi tác dụng với chất khử sản phẩm chủ yếu là SO_2, nhưng S và H_2S cũng được tạo thành tùy theo hoạt tính khử của chất tác dụng.

- Đa số kim loại khi tác dụng với H_2SO_4 đặc nóng đều tạo ra SO_2, chẳng hạn :

$$2Ag + 2H_2SO_4 \text{ đặc nóng} = Ag_2SO_4 + SO_2\uparrow + 2H_2O$$

$$Hg + 2H_2SO_4 \text{ đặc nóng} = HgSO_4 + SO_2\uparrow + 2H_2O$$

$$2Al + 6H_2SO_4 \text{ đặc nóng} = Al_2(SO_4)_3 + 3SO_2\uparrow + 6H_2O$$

$$2Fe + 6H_2SO_4 \text{ đặc nóng} = Fe_2(SO_4)_3 + 3SO_2\uparrow + 6H_2O$$

- Một số kim loại có hoạt tính khử lớn như Zn , Mg ...thì ngoài sản phẩm là SO_2 còn tạo ra một phần S hoặc H_2S :

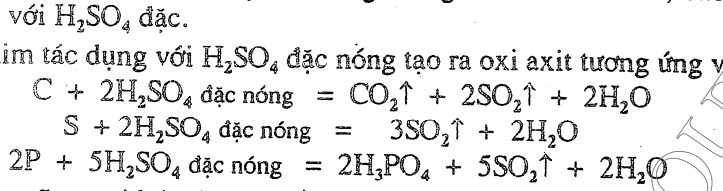
$$Zn + 2H_2SO_4 \text{ đặc} = ZnSO_4 + SO_2\uparrow + 2H_2O$$

$$3Zn + 4H_2SO_4 \text{ đặc} = 3ZnSO_4 + S\downarrow + 4H_2O$$

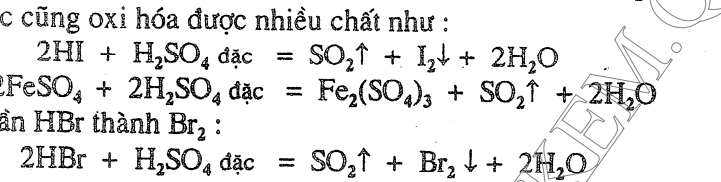
$$4Zn + 5H_2SO_4 \text{ đặc} = 4ZnSO_4 + H_2S\uparrow + 4H_2O$$

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEMQUYNHON

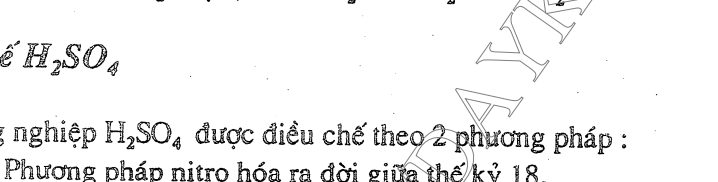
- Một số kim loại không tác dụng với H_2SO_4 đặc nguội, trong số đó có Fe, Cr, Al do trên bề mặt của những kim loại này có màng mỏng oxit có tính axit, bảo vệ cho kim loại không tác dụng với H_2SO_4 đặc.
- Các phi kim tác dụng với H_2SO_4 đặc nóng tạo ra oxi axit tương ứng với phi kim đó :



$$C + 2H_2SO_4 \text{ đặc nóng} = CO_2\uparrow + 2SO_2\uparrow + 2H_2O$$

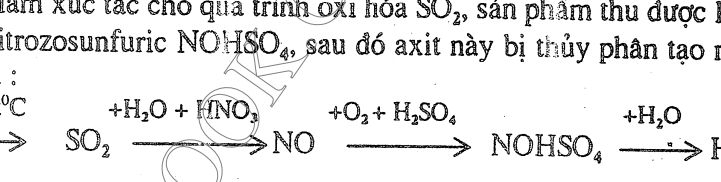


$$S + 2H_2SO_4 \text{ đặc nóng} = 3SO_2\uparrow + 2H_2O$$

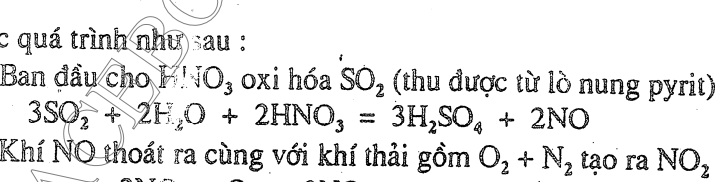


$$2P + 5H_2SO_4 \text{ đặc nóng} = 2H_3PO_4 + 5SO_2\uparrow + 2H_2O$$

- H_2SO_4 đặc cũng oxi hóa được nhiều chất như :

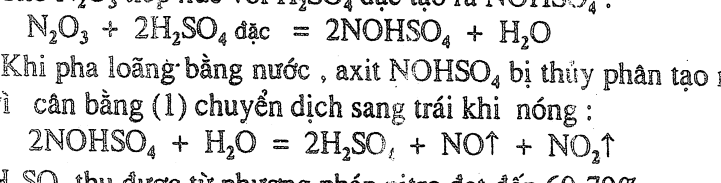


$$2HI + H_2SO_4 \text{ đặc} = SO_2\uparrow + I_2\downarrow + 2H_2O$$



$$2FeSO_4 + 2H_2SO_4 \text{ đặc} = Fe_2(SO_4)_3 + SO_2\uparrow + 2H_2O$$

Oxi hóa một phần HBr thành Br_2 :



$$2HBr + H_2SO_4 \text{ đặc} = SO_2\uparrow + Br_2\downarrow + 2H_2O$$

(3) *Điều chế H_2SO_4*

Trong công nghiệp H_2SO_4 được điều chế theo 2 phương pháp :

- Phương pháp nitro hóa ra đời giữa thế kỷ 18.
- Phương pháp tiếp xúc ra đời giữa thế kỷ 19.

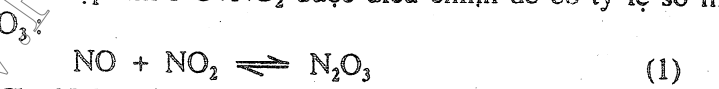
Phương pháp nitro hóa

- Nguyên tắc của phương pháp là :

Dùng khí NO làm xúc tác cho quá trình oxi hóa SO_2, sản phẩm thu được không tạo ra SO_3 mà tạo ra axit nitrozosunfuric $NOHSO_4$, sau đó axit này bị thủy phân tạo ra H_2SO_4 theo sơ đồ tổng quát sau :

$$FeS_2 \xrightarrow{+O_2\,;t^0C} SO_2 \xrightarrow{+H_2O + HNO_3} NO \xrightarrow{+O_2 + H_2SO_4} NOHSO_4 \xrightarrow{+H_2O} H_2SO_4$$

- Tóm tắt các quá trình như sau :
  - Ban đầu cho HNO_3 oxi hóa SO_2 (thu được từ lò nung pyrit) :



$$3SO_2 + 2H_2O + 2HNO_3 = 3H_2SO_4 + 2NO$$

  - Khí NO thoát ra cùng với khí thải gồm $O_2 + N_2$ tạo ra NO_2 :

$$2NO + O_2 = 2NO_2$$

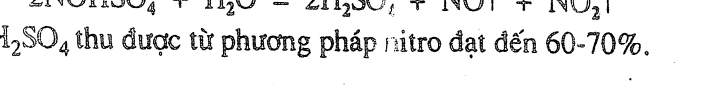
  - Hỗn hợp khí $NO+NO_2$ được điều chỉnh để có tỷ lệ số mol là 1:1 tạo ra anhidrit nitrơ N_2O_3 :

$$NO + NO_2 \rightleftharpoons N_2O_3 \qquad (1)$$

  - Cho N_2O_3 tiếp xúc với H_2SO_4 đặc tạo ra $NOHSO_4$:

$$N_2O_3 + 2H_2SO_4 \text{ đặc} = 2NOHSO_4 + H_2O$$

  - Khi pha loãng bằng nước , axit $NOHSO_4$ bị thủy phân tạo ra H_2SO_4 và hỗn hợp $NO + NO_2$ vì cân bằng (1) chuyển dịch sang trái khi nóng :



$$2NOHSO_4 + H_2O = 2H_2SO_4 + NO\uparrow + NO_2\uparrow$$

- Nồng độ H_2SO_4 thu được từ phương pháp nitro đạt đến 60-70%.

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEM.QUYNHON

Phụ chú 85.
- Phương pháp nitro hóa còn gọi là phương pháp phòng chì hoặc phương pháp tháp.
- Vì quá trình oxi hóa SO_2 được thực hiện nhờ chất xúc tác là NO nên gọi là ***phương pháp nitro hóa.*** Vì các quá trình phản ứng được thực hiện trong các buồng bằng chì ốp gạch chịu axit nên gọi là ***phương pháp phòng chì.*** Hiện nay người ta không dùng các buồng chì mà thay vào đó người ta xây dựng các tháp bằng vật liệu chịu axit nên gọi là ***phương pháp tháp.***

Phương pháp tiếp xúc

- Là phương pháp sản xuất hiện đại với nguyên tắc :

Dùng oxi không khí để oxi hóa SO_2 thành SO_3 sau đó hòa tan SO_3 trong H_2SO_4 đặc tạo ra oleum theo sơ đồ sau :

$$FeS_2 \xrightarrow{+O_2\ ;t^0C} SO_2 \xrightarrow{+O_2 + xt} SO_3 \xrightarrow{+H_2SO_4\ đặc} oleum \xrightarrow{+H_2O} dd\ H_2SO_4$$

Tóm tắt các quá trình như sau :

- Khí SO_2 thu được từ lò nung quặng pyrit :

$$4FeS_2 + 11O_2 \xrightarrow{nung} 2Fe_2O_3 + 8SO_2\uparrow$$

Trong hỗn hợp khí lò có khoảng 9%SO_2 + 10%O_2 + 80% N_2, nếu dùng không khí giàu oxi để đốt pyrit hàm lượng SO_2 trong khí lò có thể đạt đến 16%. Ngoài ra trong khí lò còn các tạp chất như bụi, hơi nước, một ít SO_3 và đặc biệt là tạp chất As_2O_5 (chất này sinh ra từ một loại hợp chất của asen có lẫn trong quặng pyrit), có khả năng làm giảm hoạt tính của chất xúc tác.

- Sau khi đã lọc hết bụi và tạp khí, SO_2 được làm khô và được oxi hóa bằng O_2 khi qua chất xúc tác V_2O_5 hoặc bạc vanadat Ag_2VO_4 tạo ra SO_3 :

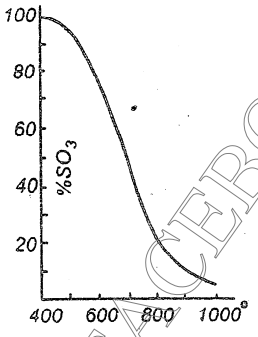
$$2SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2SO_3$$

Đặc điểm của phản ứng này là thuận nghịch và phát nhiệt ($\Delta H = -96{,}23$ kJ/mol).

Từ hình 61 cho thấy, SO_3 bắt đầu phân hủy ở nhiệt độ > 400°C và phân hủy càng nhanh khi nhiệt độ càng cao ; ở nhiệt độ thấp, SO_3 ít bị phân hủy hơn nhưng vận tốc phản ứng lại chậm do đó hiệu suất thấp.

Cũng từ hình 61 cho thấy, ở 500°C lượng SO_3 còn lại khoảng 90% nên trong thực tế đã chọn điều kiện thích hợp nhất là :

- Nhiệt độ 500°C.
- Xúc tác là vanadi pentoxit V_2O_5 .



Hình 61. **Cân bằng nhiệt phân SO_3**

- Sau khi được làm nguội, khí SO_3 được hấp thụ bằng H_2SO_4 đặc dạng bốc khói thu được oleum :

$$H_2SO_4\ đặc + nSO_3 = H_2SO_4.nSO_3\ (\text{oleum})$$

Từ oleum, người ta pha loãng bằng nước được dung dịch H_2SO_4 có nồng độ tùy ý.

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEM.QUYNHON

• Vì phản ứng oxi hóa SO_2 xảy ra nhờ sự tiếp xúc giữa chất khí với chất rắn nên gọi là *phương pháp tiếp xúc* cho phép sản xuất được H_2SO_4 với độ tinh khiết cao có nồng độ như ý muốn.

(4) Ứng dụng của H_2SO_4

H_2SO_4 được sử dụng rộng rãi nhất so với các axit khác , được xem là hóa chất đầu trong ngành công nghiệp hóa chất.

– Được dùng điều chế các axit như HCl, HNO_3, H_3PO_4, và nhiều axit hữu cơ bằng phương pháp trao đổi.

– Dùng trong công nghiệp sản xuất phân bón như phân lân, phân đạm.

– Điều chế các hợp chất sunfonic hóa.

– Làm sạch các khí; dùng trong công nghiệp sản xuất thuốc nhuộm, sản xuất chất nổ, chế tạo acquy chì …

(5) Muối sunfat và hidrosunfat

Cả hai ion $[SO_4]^{2-}$ và $[HSO_4]^-$ đều có cấu tạo tứ diện với nguyên tử S trung tâm ở trạng thái lai hóa sp^3.

Khả năng hòa tan

• Đa số muối sunfat đều dễ tan trong nước và dễ kết tinh, đồng thời dễ tạo ra dạng ngậm nước như :

$Na_2SO_4.10H_2O$ $MgSO_4.xH_2O$ ($x = 1 \div 12$)

$CuSO_4.5H_2O$ $MSO_4.7H_2O$ (M = Mg , Mn , Fe , Co , Ni , Zn)

• Một số ít khó tan tạo ra dạng muối khan như :

$CaSO_4$ có tích số tan $= 2{,}5.10^{-5}$ $SrSO_4$ có tích số tan $= 3{,}2.10^{-7}$

$BaSO_4$ có tích số tan $= 1{,}2.10^{-10}$ $PbSO_4$ có tích số tan $= 1{,}6.10^{-8}$

Như đã dẫn ra ở chương trước, nếu năng lượng hidrat hóa lớn thì muối đó dễ tan và dễ tạo ra dạng ngậm nước, nếu năng lượng mạng lưới của ion kim loại lớn thì muối đó khó tan và dễ tạo ra dạng khan.

• Các muối sunfat tan thường tạo ra dạng muối kép như :

$M^I_2SO_4.M^{II}SO_4.6H_2O$ { M^I là Na^+ , K^+ , Rb^+ , NH_4^+ ; M^{II} là Be^{2+}, Fe^{2+}, Mg^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+}.

$M^I_2SO_4.M^{III}_2(SO_4)_3.24H_2O$ { M^I là Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Tl^+ , NH_4^+ ; M^{III} là Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} , Ti^{3+} , V^{3+}.

• Các muối hidro sunfat thường tồn tại trong dung dịch nước; chỉ mới biết được một số chất ở trạng thái rắn như $NaHSO_4$, $KHSO_4$ …

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEMQUYNHON

Khả năng nhiệt phân hủy

- Chỉ có muối sunfat các kim loại kiềm là bền, ngay cả khi nung nóng đỏ vẫn không bị phân hủy. Các muối sunfat khác đều bị phân hủy tạo thành oxit kim loại và SO_3, sau đó ở nhiệt độ cao SO_3 bị phân hủy tiếp thành SO_2 và O_2. Ví dụ :

– $BaSO_4$ nóng chảy ở 1580^0C và tiếp theo đó là bay hơi hoàn toàn.

– $CoSO_4.7H_2O$ nóng chảy ở 96-98^0C, khi nung mất dần nước kết tinh, đến 720^0C phân hủy thành CoO :

$$2CoSO_4 = 2CoO + 2SO_2\uparrow + O_2\uparrow$$

– $(NH_4)_2SO_4$ phân hủy ở 355^0C, quá trình phân hủy còn phụ thuộc vào hoạt tính khử của NH_3 khi nung nóng :

$$(NH_4)_2SO_4 = NH_4HSO_4 + NH_3\uparrow$$

tiếp tục đun nóng :

$$NH_4HSO_4 = H_2SO_4 + NH_3\uparrow$$

$$H_2SO_4 = SO_3\uparrow + H_2O$$

$$3SO_3 + 2NH_3 = 3SO_2 + N_2 + 3H_2O$$

Kết quả thu được SO_2 và N_2 .

- Cần chú ý rằng quá trình phân hủy muối, phụ thuộc vào độ bền của mạng tinh thể, không hoàn toàn phụ thuộc vào bản chất khử của kim loại trong muối. Nhiệt độ và sản phẩm quá trình phân hủy dẫn ra ở bảng 54.

Bảng 54

Nhiệt phân hủy một số muối sunfat khan

Muối sunfat kim loại	Nhiệt độ bắt đầu phân hủy (^0C)	Nhiệt độ phân hủy mạnh (^0C)	Sản phẩm nhiệt phân
$CaSO_4$	1200	–	CaO
$MgSO_4$	890	972	MgO
$Al_2(SO_4)_3$	590	639	Al_2O_3
$MnSO_4$	699	790	Mn_3O_4
$ZnSO_4$	702	720	$3ZnO.2SO_3$
$3ZnO.2SO_3$	755	767	ZnO
$FeSO_4$	167	560	Fe_2O_3
$CoSO_4$	720	770	CoO
$NiSO_4$	702	764	NiO
$PbSO_4$	637	705	$6PbO.5SO_3$
$6PbO.5SO_3$	952	962	$2PbO.SO_2$
$CuSO_4$	653	670	$2CuO.SO_3$
$2CuO.SO_3$	702	736	CuO
Ag_2SO_4	917	925	Ag

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEM.QUYNHON

- Muối hidrosunfat khi bị nhiệt phân tạo thành pyrosunfat :

$$2NaHSO_4 = Na_2S_2O_7 + H_2O$$

sau đó đến 320^{0}C phân hủy tiếp thành Na_2SO_4 và SO_3 :

$$Na_2S_2O_7 = Na_2SO_4 + SO_3$$

Người ta lợi dụng tính chất này đã nung chảy $NaHSO_4$, $KHSO_4$ với những hợp chất khó tan trong axit như Al_2O_3 , Cr_2O_3 , TiO_2 để chuyển thành hợp chất dễ tan, ví dụ :

$$3\ Na_2S_2O_7 + Al_2O_3 = Al_2(SO_4)_3 + 3Na_2SO_4$$

(6) Điều chế muối sunfat

Theo các phương pháp sau :

- Cho kim loại tác dụng với H_2SO_4 :

$$Zn + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2\uparrow$$

$$2Fe + 6H_2SO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + 3SO_2\uparrow + 6H_2O$$

- Cho H_2SO_4 tác dụng với bazơ hoặc oxit bazơ :

$$2NaOH + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2H_2O$$

$$Al_2O_3 + 3H_2SO_4 = Al_2(SO_4)_3 + 3H_2O$$

- Cho H_2SO_4 tác dụng với muối clorua, muối nitrat, cacbonat :

$$H_2SO_4 + 2NaCl \xrightarrow{\text{đun nóng}} Na_2SO_4 + 2HCl$$

$$H_2SO_4 + MgCO_3 = MgSO_4 + CO_2\uparrow + H_2O$$

- Cho muối sunfat tác dụng với muối tan của kim loại tương ứng để điều chế muối khó tan :

$$Na_2SO_4 + Pb(NO_3)_2 = 2NaNO_3 + BaSO_4\downarrow$$

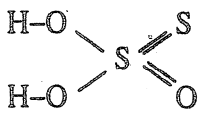
- Cho muối sunfat tác dụng với H_2SO_4 để điều chế muối axit :

$$Na_2SO_4 + H_2SO_4 = NaHSO_4$$

(7) Axit thiosunfuric $H_2S_2O_3$

Cấu tạo và tính chất

Có cấu tạo tương tự H_2SO_4 :



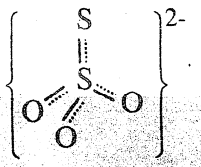
- Không bền *dễ bị phân hủy* tạo ra S và SO_2 :

$$H_2S_2O_3 = SO_2\uparrow + S\downarrow + H_2O$$

- Mặc dù không xác định được hằng số phân ly axit, nhưng biết muối $Na_2S_2O_3$ không bị thủy phân nên suy ra $H_2S_2O_3$ là một *axit mạnh*.

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEM.QUYNHON

◦ Ion thiosunfat $[S_2O_3]^{2-}$ có cấu trúc tứ diện như ion $[SO_4]^{2-}$:



$d\ (S \leftrightarrow S) = 1,99\ \overset{0}{A}$

$d\ (S \leftrightarrow O) = 1,48\ \overset{0}{A}$

Muối thiosunfat

◦ Đa số các muối thiosunfat đều ***dễ tan trong nước*** và đều dễ kết tinh ở dạng hidrat hóa. Một số khó tan như:

PbS_2O_3 tích số tan $= 6.10^{-4}$

$Tl_2S_2O_3$ tích số tan $= 2.10^{-7}$

BaS_2O_3 tích số tan $= 6.10^{-5}$

◦ Có tính ***khử mạnh:***

$$[S_2O_3]^{2-} + 6H_2O - 6e = 2[SO_4]^{2-} + 10H^+$$

Các muối thiosunfat bị oxi hóa dễ dàng bởi các chất như Cl_2, Br_2, HClO, $KMnO_4$... tạo ra H_2SO_4 hoặc muối sunfat:

$$4Cl_2 + Na_2S_2O_3 + 5H_2O = 2NaHSO_4 + 8HCl$$

hoặc

$$Cl_2 + Na_2S_2O_3 + H_2O = Na_2SO_4 + S + 2HCl$$

◦ Quan trọng nhất trong các muối thiosunfat là $Na_2S_2O_3.5H_2O$ có nhiều ứng dụng trong thực tiễn, trong kỹ thuật chụp ảnh, tráng in phim ảnh, trong y khoa...

◦ Trong môi trường axit các muối thiosunfat đều bị phân hủy:

$$Na_2S_2O_3 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + H_2S_2O_3$$

$$H_2S_2O_3 = H_2SO_3 + S$$

$$\downarrow$$

$$SO_2 + H_2O$$

Kết quả là: $[S_2O_3]^{2-} + 2H^+ = SO_2\uparrow + S\downarrow + H_2O$

Điều chế muối thiosunfat

Đun nóng Na_2SO_3 với S bột:

$$Na_2SO_3 + S\ \text{bột} = Na_2S_2O_3$$

(8) Axit peoxisunfuric

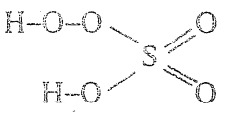
Có 2 chất điển hình là:

– Axit peoxi monosunfuric H_2SO_5 nhiệt độ nóng chảy = 45°C

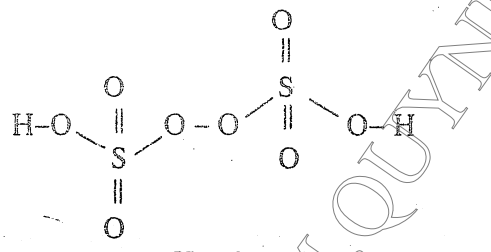
– Axit peoxi disunfuric $H_2S_2O_8$ nhiệt độ nóng chảy = 65°C

WWW.LACEBOOK.COM/DAYKEM.QUYNHON

đều có cấu trúc tứ diện :



(H_2SO_5)



($H_2S_2O_8$)

- Bị nước phân hủy :

$$H_2SO_5 + H_2O = H_2SO_4 + H_2O_2$$
$$H_2S_2O_8 + 2H_2O = 2H_2SO_4 + H_2O_2$$

Trong công nghiệp người ta dùng các phản ứng đó để điều chế H_2O_2 và O_3.

- Trong phân tử có gốc $[O_2]^{2-}$ nên axit và muối tương ứng đều có *tính oxi hóa mạnh*, nhưng gốc $[S_2O_8]^{2-}$ có tính oxi hóa yếu hơn gốc $[SO_5]^{2-}$, chẳng hạn với gốc peoxidisunfat :

$$[S_2O_8]^{2-} + 2e = 2[SO_4]^{2-}$$

oxi hóa $Mn^{2+} \rightarrow [MnO_4]^{2-}$; $Cr^{3+} \rightarrow [CrO_4]^{2-}$ ...

$$2MnSO_4 + 2K_2S_2O_8 + 8H_2O = 2KMnO_4 + 4K_2SO_4 + 8H_2SO_4$$

- Axit peoximonosunfuric được điều chế bằng phản ứng :

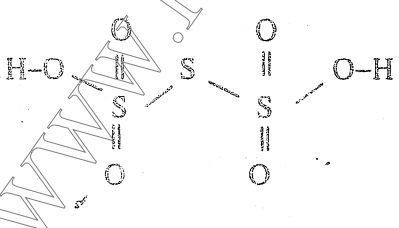
$$K_2S_2O_8 + H_2SO_4 + H_2O = H_2SO_5 + 2KHSO_4$$

- $H_2S_2O_8$ trong công nghiệp được điều chế bằng cách điện phân dung dịch H_2SO_4 đặc ở 5-10°C với điện cực platin . Trên bề mặt anot xảy ra quá trình :

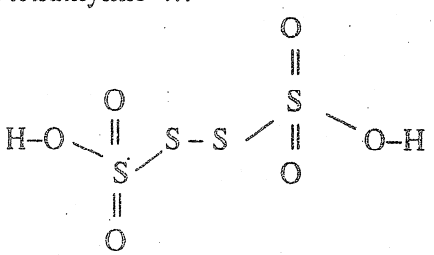
$$2[SO_4]^{2-} - 2e = [S_2O_8]^{2-}$$

(9) Axit polythionic $H_2S_nO_6$

- Những axit có công thức chung là $H_2S_nO_6$ ($n = 3 \div 6$) gọi là ***axit polythionic***, ví dụ : $H_2S_3O_6$: axit trithionic; $H_2S_4O_6$: axit tetrathyinic ...



($H_2S_3O_6$)



($H_2S_4O_6$)

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEM.QUYNHON

Trong phân tử của những axit này đều có mạch chữ chi do các nguyên tử S liên kết với nhau.

- Các axit polythyonic đều kém bền, chỉ tồn tại trong dung dịch nước, dễ bị phân hủy theo phương trình :

$$H_2S_nO_6 = H_2SO_4 + SO_2\uparrow + (n-2)S\downarrow$$

6.11. Các oxit và oxiaxit của Se(VI) và Te(VI)

(1) Trioxit SeO_3 và TeO_3

Cũng như lưu huỳnh, selen và telu tạo ra trioxit SeO_3 và TeO_3 nhưng đều là chất ở trạng thái rắn dạng tinh thể, không màu.

- SeO_3 là chất hút ẩm mạnh, tan trong nước tạo ra axit selenic :

$$SeO_3 + H_2O = H_2SeO_4$$

- TeO_3 tan trong nước chậm hơn , tạo ra axit teluric :

$$TeO_3 + H_2O = H_2TeO_4$$

Cả hai ***đều là chất oxi hóa mạnh*** .

- SeO_3 được điều chế bằng cách cho SO_3 tác dụng với kali selenat :

$$K_2SeO_4 + SO_3 = K_2SO_4 + SeO_3$$

- TeO_3 được điều chế bằng cách nung axit teluric :

$$H_2TeO_4 = TeO_3 + 3H_2O$$

(2) Axit selenic và axit teluric

Axit selenic H_2SeO_4

- Là chất rắn dạng tinh thể, không màu. Có những đặc tính giống H_2SO_4 như :
  - Hút ẩm mạnh và hóa than nhiều chất hữu cơ.
  - Là axit mạnh 2 lần axit ($K_2 = 1{,}64.10^{-2}$). Tạo ra ***muối hidro selenat*** chứa anion $[HSeO_4]^-$ và ***muối selenat*** chứa anion $[SeO_4]^{2-}$.
  - Các muối selenat giống muối sunfat, có khả năng tạo phèn, tương tự phèn sunfat.
- Khác với axit sunfuric :
  - Kém bền hơn axit sunfuric, nung nóng trên 200°C bị phân hủy.
  - Có tính axit mạnh hơn H_2SO_4.
- Là chất oxi hóa mạnh, hòa tan được cả Cu, Hg, Pd, Ag, Au, Os. Tác dụng với HCl đặc :

$$H_2SeO_4 + 2HCl = H_2SeO_3 + Cl_2\uparrow + H_2O$$

Do tạo ra clo nguyên tử nên hỗn hợp gồm H_2SeO_4 + HCl là chất oxi hóa mạnh hòa tan được cả Au và Pt.

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEM.QUYNHON

Axit teluric H_6TeO_6

◦ Là chất rắn tinh thể, không màu, dễ tan trong nước.

◦ Là axit yếu $K_1 = 2.10^{-8}$; $K_2 = 3.10^{-15}$ tạo ra muối trung tính hoặc muối axit chẳng hạn như:

Muối trung tính: Ag_6TeO_6 ; Hg_3TeO_6

Muối axit : $Na_2H_4O_6$; $Na_4H_2TeO_6$

◦ Là chất ***oxi hóa mạnh*** nhưng kém hơn H_2SeO_4.

◦ Axit teluric và muối telurat có thể được điều chế bằng cách cho Te hoặc TeO_2 tác dụng với chất oxi hóa mạnh:

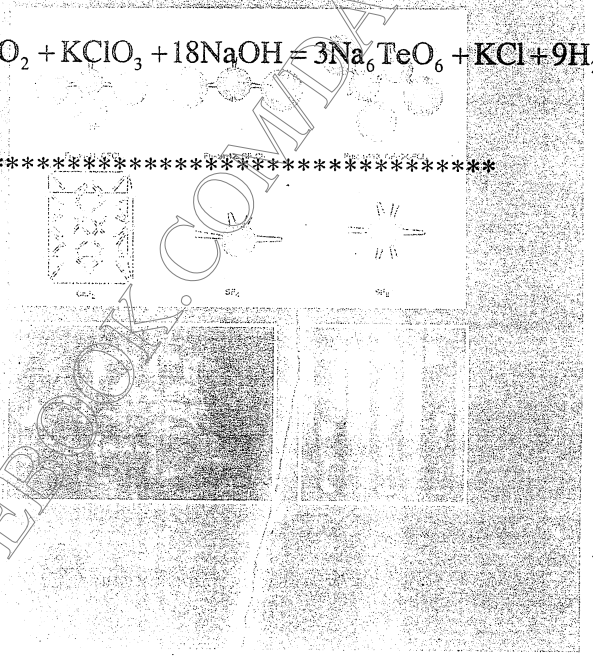
$$Te + 2HNO_3 + 2HCl = H_2TeO_3 + 2NOCl + H_2O$$

$$5H_2TeO_3 + 2HClO_3 + 9H_2O = 5H_6TeO_6 + Cl_2\uparrow$$

hoặc:

$$3TeO_2 + KClO_3 + 18NaOH = 3Na_6TeO_6 + KCl + 9H_2O$$

****



WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEMQUYNHON

7. Các nguyên tố nhóm VA: Nitơ, photpho, asen, antimon (stibi), bitmut

Nội dung chủ yếu gồm :

1. Nhận xét chung về các nguyên tố nhóm VA.
2. Trạng thái thiên nhiên. Thành phần đồng vị các nguyên tố N, P, As, Sb, Bi.
3. Phương pháp điều chế.
4. Thế oxi hóa – khử chuẩn.
5. Tính chất lý học và ứng dụng.
6. Tính chất hóa học.
7. Các hợp chất hidrua.
8. Các oxit.
9. Các oxi axit.

WWW.FACEBOOK.COM/DAY.KEM.QUYNHON

7.1. Nhận xét chung về các nguyên tố nhóm VA

(1) ○ Nhóm VA trong bảng tuần hoàn các nguyên tố hóa học gồm các nguyên tố nitơ (N); photpho (P) ; asen (As); stibi (Sb) (còn gọi là antimon); bitmut (Bi).

○ *Nitơ* được phát hiện từ năm 1772 do một nhà thực vật học người xứ Ecốt là D. Rơdepho (Daniel Rutheford). ***Photpho*** được Bran (G. Brand) tìm ra năm 1669. ***Asen*** và ***stibi*** đã được biết từ thời cổ đại. ***Bitmut*** do Agricôn (G. Agricol) tìm ra năm 1529.

(2) Số thứ tự nguyên tố, nguyên tử khối, sự phân bố electron... trong nguyên tử các nguyên tố nhóm VA dẫn ra ở bảng 58.

Bảng 58

Một số đặc điểm nguyên tử các nguyên tố nhóm VA

Số thứ tự	Nguyên tố	Ký hiệu	Nguyên tử khối	Phân bố electron	Cấu hình electron	Hóa trị [a]
7	Nitơ	N	14,0067	2/5	$[He]2s^22p^3$	I , II , III , IV , V
15	Photpho	P	30,9738	2/8/5	$[Ne]3s^23p^3$	I , II , III , IV , V
33	Asen	As	74,9216	2/8/18/5	$[Ar]3d^{10}.4s^24p^3$	III , V
51	Antimon	Sb	121,78	2/8/18/18/5	$[Kr]4d^{10}.5s^25p^3$	III , IV , V
83	Bimut	Bi	208,98	2/8/18/32/18/5	$[Xe]4f^{14}d^{10}.6s^26p^3$	III V

[a] Số in đậm là trạng thái hóa trị điển hình

(3) Ở trạng thái rắn, các nguyên tố nhóm VA kết tinh theo các loại mạng tinh thể sau :

○ Nitơ tồn tại ở 2 dạng thù hình α-N và β-N. Tinh thể α-N kết tinh theo mạng lập phương có cạnh a = 5,667Å . Tinh thể β-N kết tinh theo mạng lục phương với a = 3,93Å ; c = 6,50Å.

○ Photpho trắng kết tinh theo mạng lập phương có cạnh a = 18,51Å và theo mạng lục phương; photpho đen kết tinh theo mạng tà phương (rombic) ba trục tinh thể có độ dài a = 3,31 Å ; b = 4,38 Å ; c = 4,38 Å.

○ Asen, antimon, bitmut đều kết tinh theo mạng đơn tà.

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEMQUYNHON

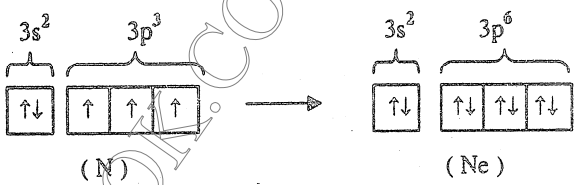
(4) Một số tính chất khác của các nguyên tố nhóm VA dẫn tiếp ở bảng 59.

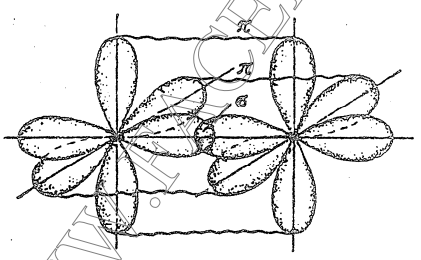
Bảng 59

Một số tính chất các nguyên tố nhóm VA
(Tiếp bảng 58)

Tính chất	N	P	As	Sb	Bi
Electron hóa trị	$2s^2 2p^3$	$3s^2 3p^3$	$4s^2 4p^3$	$5s^2 5p^3$	$6s^2 6p^3$
Bán kính nguyên tử cộng hóa trị (Å)	0,62	1,10	1,21	1,41	–
Bán kính nguyên tử kim loại (Å)	–	–	–	–	1,82
Bán kính ion X^{3-} (Å)	1,48	1,86	1,92	2,08	2,13
Bán kính ion X^{5+} (Å)	0,15	0,35	0,47	0,62	0,74
Thế ion hóa (eV) $X \rightarrow X^+$	14,53	10,49	9,81	8,64	7,29
Ái lực electron (eV)	0,05	0,77	–	≥2,0	≥0,7
Độ âm điện	3,0	2,1	2,0	1,9	1,9

(5) ◦ Trong các nguyên tố nhóm VA, nguyên tử N có khả năng kết hợp thêm 3 electron của những nguyên tử kim loại hoạt động tạo ra ion N^{3-} có lớp vỏ khí hiếm Ne :





Hình 62. Sơ đồ xen phủ các đám mây electron trong phân tử N_2

◦ Chỉ có nguyên tử nitơ có khả năng tạo ra liên kết bội N ≡ N hình thành phân tử 2 nguyên tử N_2 , các nguyên tố còn lại trong nhóm chỉ tạo ra phân tử X_4 với những liên kết đơn. Điều đó đã được giải thích rằng nguyên tử N có khả năng tạo ra liên kết $\pi_{p\text{-}p}$, các nguyên tố còn lại trong nhóm không có khả năng này, mà có thể tạo ra liên kết π kiểu "cho – nhận" $\pi_{p \rightarrow d}$ do các obitan d còn trống của các nguyên tố đó. Ví dụ P có lớp vỏ $3s^2 3p^3 3d^0$; electron $3p^3$ đặt vào obitan 3d còn trống của nguyên tử photpho.

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEMQUYNHON

7.2. Trạng thái thiên nhiên – Thành phần đồng vị

(1) Trạng thái thiên nhiên

Nitơ

- Là nguyên tố phổ biến trong thiên nhiên . Trong không khí khô, N_2 chiếm 78,09% thể tích (hoặc 75,51% khối lượng). Tổng khối lượng N_2 trong khí quyển là $38,646.10^8$ triệu tấn.
- Trong nước biển hàm lượng nitơ chiếm 0,5 mg / 1 lít ở dạng NO_3^- , NH_4^+ , N_2 tự do và chất hữu cơ.
- Trong chất sống, nitơ chiếm khoảng 0,3% theo khối lượng dưới dạng chất hữu cơ như protein , axit nucleic, clorophin, máu, vitamin, kích thích tố …
- Trong thạch quyển, một khoáng vật có chứa nitơ là $NaNO_3$ (diêm tiêu).

Photpho

- Photpho thuộc loại nguyên tố rất phổ biến chiếm khoảng 0,04% tổng số nguyên tử trong vỏ Trái Đất hoặc 0,12% theo khối lượng.
- Trong nước biển, photpho có hàm lượng 0,07% mg / lít ở dạng HPO_4^{2-} , $H_2PO_4^-$, PO_4^{3-}, H_3PO_4.
- Photpho có tầm quan trọng đặc biệt đối với hệ sinh vật, là thành phần chính của protit đặc biệt ở mô thần kinh và mô não. Photpho cũng là thành phần chính của xương và răng. Trong chất sống, photpho chiếm khoảng 0,07% theo khối lượng. Trong thực vật, photpho được cây hấp thụ từ đất ở dạng muối vô cơ và tích tụ chủ yếu ở hạt và quả.
- Trong thạch quyển , photpho tích lũy chủ yếu ở các dạng như :
  - *Photphorit* $3Ca_3(PO_4)_2$ hoặc $Ca_5(OH)(PO_4)_3$.
  - *Apatit* $3Ca_3(PO_4)_2.Ca(F,Cl)_2$ hay là $Ca_5X(PO_4)_3$ ví dụ khoáng *flo-apatit* có công thức là $3Ca_3(PO_4)_2.CaF_2$; *hidroxyl-apatit* $3Ca_3(PO_4)_2.Ca(OH)_2$; *cacbonat-apatit* $3Ca_3(PO_4)_2.CaCO_3.H_2O$.
  - Ngoài ra còn gặp trong các khoáng photphat của sắt, nhôm như $Fe_3(PO_4)_2.8H_2O$; $3Al_2O_3.2P_2O_5.12H_2O$.

Asen , antimon , bitmut

- Là những nguyên tố có hàm lượng khá bé trong vỏ Trái Đất có thành phần theo khối lượng :

$$As = 5.10^{-4}\% \; ; \quad Sb = 5.10^{-6}\% \; ; \quad Bi = 2.10^{-6}\% \; ;$$

- Trong thiên nhiên chủ yếu ở dạng khoáng sunfua như *rianga* (As_4S_4), *oripimen* (As_2S_3); *stibin* (Sb_2S_3); *bitmutin* (Bi_2S_3) hoặc ở dạng *oxit* như As_2O_3 , Sb_2O_3 , Bi_2O_3.

WWW.DAYKEMQUYNHON.COM

(2) Thành phần đồng vị

Nitơ

- Nitơ có 6 đồng vị từ $^{14}_{7}N$ đến $^{19}_{7}N$ trong đó 2 đồng vị thiên nhiên là $^{14}_{7}N$ (99,635%) và $^{15}_{7}N$ (0,365%) tức là có tỉ lệ ≈ 273 : 1. Đồng vị thiên nhiên $^{15}_{7}N$ thường được dùng trong phương pháp đánh dấu nguyên tử . Axit $H^{15}NO_3$ (phân tử axit nitric có đồng vị đánh dấu $^{15}_{7}N$) là chất đầu để điều chế bất kỳ hợp chất nào của N đánh dấu.
- Trong 4 đồng vị phóng xạ đã tìm được thì đồng vị $^{13}_{7}N$ có chu kỳ bán hủy dài nhất là 600 giây; kém bền nhất là đồng vị $^{12}_{7}N$ với chu kỳ bán hủy 0,0125 giây.

Photpho

Photpho có 7 đồng vị từ $^{28}_{15}P$ đến $^{34}_{15}P$, trong đó $^{31}_{15}P$ là đồng vị thiên nhiên chiếm (100%), các đồng vị còn lại là đồng vị phóng xạ, bền nhất là đồng vị $^{33}_{15}P$ với chu kỳ bản hủy 24,4 ngày đêm; kém bền nhất là đồng vị $^{33}_{15}P$ với chu kỳ bán hủy 0,28 giây.

Asen , antimon , bitmut

- Asen có 13 đồng vị từ $^{68}_{33}As$ đến $^{80}_{33}As$, trong đó đồng vị thiên nhiên duy nhất là $^{75}_{33}As$ (100%), còn lại là đồng vị phóng xạ , bền nhất là $^{73}_{33}As$ có chu kỳ bán hủy 76 ngày đêm.
- Antimon có 18 đồng vị từ $^{116}_{51}Sb$ đến $^{133}_{51}Sb$, trong đó có 2 đồng vị thiên nhiên là $^{121}_{51}Sb$ (57,21%) và $^{123}_{51}Sb$ (42,75%) còn lại là đồng vị phóng xạ.
- Bitmut có 22 đồng vị từ $^{198}_{83}Bi$ đến $^{215}_{83}Bi$ trong đó đồng vị thiên nhiên duy nhất là $^{209}_{83}Bi$ (100%).

7.3. Phương pháp điều chế N, P, As, Sb, Bi

(1) Nitơ

Nitơ khí quyển

- Trong công nghiệp, nitơ được điều chế bằng phương pháp chưng phân đoạn không khí lỏng tách được cả O_2 và N_2. Tuy nhiên , khí N_2 thu được còn lẫn khí hiếm và dấu vết khí O_2.

Trong nhiều quá trình phản ứng, tạp chất khí hiếm không ảnh hưởng gì nhưng tạp chất là khí O_2 lại gây nhiều cản trở, vì vậy khí N_2 thu được từ không khí phải dùng nhiều phương pháp khác nhau để lọc bỏ hết lượng O_2 dư.

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEM.QUYNHON

○ Trong phòng thí nghiệm, từ khí quyển, N_2 được tách bằng cách :

– *Dùng các chất hấp thụ như photpho trắng, mạt sắt ẩm, dung dịch pyrogalol* tức axit pyrogalic [$C_6H_3(OH)_3$] , dung dịch CuCl hoặc dung dịch $CrCl_2$ trong môi trường axit để tách O_2 :

$$4CuCl + O_2 + 4HCl = 4CuCl_2 + 2H_2O$$
$$4CrCl_2 + O_2 + 4HCl = 4CrCl_3 + 2H_2O$$

Tuy nhiên các chất trên hấp thụ O_2 khá chậm , nên trong nhiều trường hợp thường cho không khí qua ống đựng Cu nung nóng hoặc bột sắt mịn.

Trước khi cho qua các chất hấp thụ O_2, không khí được cho qua bình đựng KOH đặc để hấp thụ hết khí CO_2, sau đó cho qua bình đựng dung dịch H_2SO_4 đặc để hấp thụ hết hơi nước.

Muốn làm khô khí N_2, người ta lại cho qua dung dịch H_2SO_4 đặc hoặc $CaCl_2$ khan, hoặc cho qua thủy ngân để hấp thụ hết dấu vết nước còn lại.

– Để có N_2 hoàn toàn không lẫn khí O_2, người ta cho hỗn hợp gồm không khí với H_2 lấy dư qua ống bằng sắt nung nóng có chứa Pt làm xúc tác. Nhờ có xúc tác, tất cả O_2 tác dụng với H_2 tạo thành nước. Để tách H_2 thừa , lại cho hỗn hợp đi tiếp qua ống đựng CuO nung nóng đỏ, hỗn hợp khí còn lại gồm N_2 + khí hiếm + hơi H_2O.

Nitơ hóa học

Là loại khí N_2 thu được bằng các phản ứng hóa học, được điều chế bằng các phương pháp sau :

○ Đun nóng dung dịch NH_4NO_2 đặc :

$$NH_4NO_2 = N_2\uparrow + 2H_2O \qquad (\Delta H^0 = -334{,}72\ kJ)$$

Vì phản ứng phân hủy amoni nitrit phát nhiệt lớn, nên chỉ cần đun nóng ban đầu sau đó phải làm lạnh để hạn chế mức độ phản ứng.

○ Có thể cho từng giọt dung dịch bão hòa $NaNO_2$ vào dung dịch bão hòa NH_4Cl hoặc $(NH_4)_2SO_4$ nóng :

$$(NH_4)_2SO_4 + 2NaNO_2 = 2N_2\uparrow + Na_2SO_4 + 4H_2O$$

Nitơ thu được từ phương pháp này có chứa dấu vết khí NH_3 , khí NO và cả O_2, các khí đó được loại ra bằng cách cho hỗn hợp khí lội qua dung dịch $K_2Cr_2O_7$ trong môi trường axit hoặc dung dịch $FeSO_4$, sau đó cho qua Cu nung nóng :

$$NH_3 + H^+ = NH_4^+$$
$$Cr_2O_7^{2-} + 2NO + 6H^+ = 2Cr^{3+} + 2NO_3^- + 3H_2O$$
$$FeSO_4 + NO = Fe(NO)SO_4$$

nung nóng

$$2Cu + O_2 = 2CuO$$
$$2Cu + 2NO = N_2 + 2CuO$$

WWW.LEBOOK.COM.VN

- Nhiệt phân amoni dicromat :

$$(NH_4)_2Cr_2O_7 \xrightarrow{\text{nung nóng}} Cr_2O_3 + N_2\uparrow + 4H_2O$$

Có thể thay bằng hỗn hợp $K_2Cr_2O_7 + NH_4Cl$ hoặc $K_2Cr_2O_7 + (NH_4)_2SO_4$, là phương pháp khá tốt vì phản ứng chỉ xảy ra khi nung nóng.

- Cho khí NO thu được từ phản ứng (Cu + HNO_3 loãng) qua dung dịch amoniac :

$$4NH_3 + 6NO = 5N_2 + 6H_2O$$

khí thu được cho qua ống đựng Cu nung nóng để hấp thụ hết khí NO dư :

$$2Cu + 2NO = N_2 + 2CuO$$

còn lại cho qua dung dịch H_2SO_4 loãng để hấp thụ NH_3 dư, sau đó cho tiếp qua dung dịch H_2SO_4 đặc để hấp thụ hết hơi nước.

- Oxi hóa NH_3 bằng CuO nung nóng :

$$3CuO + 2NH_3 \xrightarrow{\text{nung nóng}} N_2 + 3Cu + 3H_2O$$

hoặc oxi hóa bằng khí clo , brom :

$$8NH_3 + 3Cl_2 = 6NH_4Cl + N_2$$

hoặc trộn dung dịch amoniac với các dung dịch như natri hypoclorit, natri hypobromit, hoặc một huyền phù trong nước của bột tẩy, nitơ sẽ tách ra cùng với khí N_2O :

$$2NH_3 + 3OCl^- = N_2 + 3Cl^- + 3H_2O$$
$$2NH_3 + 3NaOCl = N_2 + NaCl + 3H_2O$$
$$2NH_3 + 4NaOCl = N_2O + 4NaCl + 3H_2O$$

loại bỏ N_2O bằng cách cho khí qua Cu nung nóng :

$$Cu + N_2O \xrightarrow{\text{nung nóng}} CuO + N_2$$

- Khí N_2 tinh khiết nhất được điều chế bằng cách nhiệt phân natri azit hoặc bari azit ở 300°C :

$$2NaN_3 = 2Na + 3N_2\uparrow$$
$$Ba(N_3)_2 = Ba + 3N_2\uparrow$$

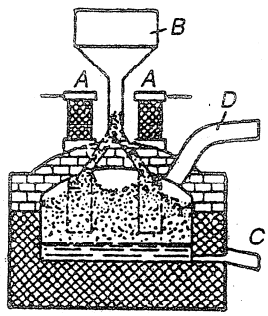
(2) Photpho

Photpho trắng

- Trong công nghiệp, photpho được điều chế bằng cách nung một hỗn hợp gồm canxi photphat thiên nhiên (photphorit), cát (SiO_2) và than cốc (hình 63) trong lò điện ở 1500°C theo phương trình tổng quát sau :

$$2Ca_3(PO_4)_2 + 6SiO_2 + 10C \xrightarrow{1500^0C} 6CaSiO_3 + 10CO + P_4$$

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEM.QUYNHON



Hình 63. Sơ đồ lò điện điều chế photpho
A . Cực than ; B. Phễu nguyên liệu (photphorit + cát + than); C . Cửa tháo xỉ ;
D . Cửa thoát hơi photpho.

Hơi photpho thoát ra được ngưng lại trong những bộ phận có tưới nước tạo thành photpho trắng, sau đó tập trung lại trong bình hứng đựng nước.

Phụ chú 86 . Cơ chế của quá trình điều chế photpho nêu trên xảy ra qua 2 giai đoạn chính như sau :

- Ban đầu tạo ra canxi photphua :

$$Ca_3(PO_4)_2 + 8C = Ca_3P_2 + 8CO\uparrow$$

- Canxi photphua tạo thành tiếp tục phản ứng với canxi photphat tạo ra CaO và photpho :

$$3Ca_3(PO_4)_2 + 5Ca_3P_2 = 24CaO + 4P_4$$

- SiO_2 không đóng vai trò tạo ra photpho trong phản ứng nhưng có tác dụng xúc tiến quá trình tạo ra xỉ lỏng :

$$CaO + SiO_2 = CaSiO_3$$

- Trong phòng thí nghiệm thường không điều chế photpho mà tinh chế lại photpho thị trường bằng cách :

– Photpho bán trên thị trường đựng trong những bình bằng sắt tây thường phủ lớp bột màu đen, để tinh chế phải ngâm loại photpho đó một thời gian trong dung dịch HNO_3 5%, sau đó rửa lại bằng nước cất.

– Để làm mất màu photpho đã bị vàng do để lâu (photpho vàng cần làm nóng chảy lại dưới nước (100 phần khối lượng nước có chứa 3,5 phần khối lượng $K_2Cr_2O_7$ và 3,5 phần khối lượng H_2SO_4).

Photpho đỏ (photpho tím)

- Photpho đỏ được điều chế bằng cách đun nóng photpho trắng trong bình không có không khí (cho luồng khí CO_2 khô đi vào bình để đuổi hết không khí ra khỏi bình).

WWW.LIBOOK.COM.VN AYKEM.QUYNHON

Nhiệt độ đun nóng khoảng 250-260^{0}C, photpho trắng sẽ chuyển hầu như hoàn toàn sang dạng photpho đỏ.

⊙ Để tách lượng photpho trắng không bị biến đổi, người ta cho hỗn hợp P đỏ + P trắng dư tan vào CS_2, sau đó thêm dung dịch $CaCl_2$, dung dịch P trắng trong CS_2 nổi lên trên, còn P đỏ không tan lắng ở dưới đáy, lọc thu được P đỏ.

(3) Asen , antimon, bitmut

⊙ Nguyên tắc chung là nung khoáng sunfua của các nguyên tố trên trong không khí để chuyển thành oxit, sau đó dùng than (hoặc H_2 , CO) để khử oxit thành đơn chất :

$$2M_2S_3 + 9O_2 \xrightarrow{\text{nung}} 2M_2O_3 + 6SO_2$$
$$M_2O_3 + 3C = 2M + 3CO \quad (\text{ M là As , Sb , Bi })$$

⊙ Trong phòng thí nghiệm cũng theo nguyên tắc chung như trên, hoặc tinh chế thành phẩm thị trường để tách các tạp chất theo yêu cầu thí nghiệm. Chẳng hạn :

⊙ Tinh chế asen sạch hết oxit, bằng cách đun sôi thành phẩm thị trường với dung dịch $K_2Cr_2O_7$ loãng và một ít H_2SO_4 :

$$3As_2O_3 + 2K_2Cr_2O_7 + 8H_2SO_4 + H_2O = 6H_3AsO_4 + 2Cr_2(SO_4)_3 + 2K_2SO_4$$

hoặc có thể tách As_2O_3 dễ bay hơi bằng cách nung nóng asen thị trường trong luồng khí CO_2 ở nhiệt độ 300-350^{0}C (tức là dưới nhiệt độ thăng hoa của asen).

⊙ Antimon tinh khiết được điều chế bằng cách dùng H_2 khử Sb_2O_3 ở 500^{0}C từ chất đầu $SbCl_3$ theo sơ đồ :

$$SbCl_3 \xrightarrow{+Cl_2} SbCl_5 \xrightarrow{+HCl} HSbCl_6 \xrightarrow{+H_2O} HSbO_3 \xrightarrow{\text{nung}} Sb_2O_3 \xrightarrow{+H_2} Sb$$

($HSbCl_6$: axit cloantimonic ; $HSbO_3$: axit antimonic)

⊙ Với bitmut , được điều chế bằng cách dùng H_2 để khử Bi_2O_3 tinh khiết ở 240-270^{0}C

$$Bi_2O_3 + 3H_2 = 2Bi + 3H_2O$$

hoặc dùng andehit fomic khử $Bi(OH)_3$ trong môi trường kiềm :

$$2Bi(OH)_3 + 3HCHO + 3NaOH = 2Bi + 3HCOONa + 6H_2O$$

7.4. Thế oxi hóa- khử chuẩn các nguyên tố N , P , As , Sb , Bi

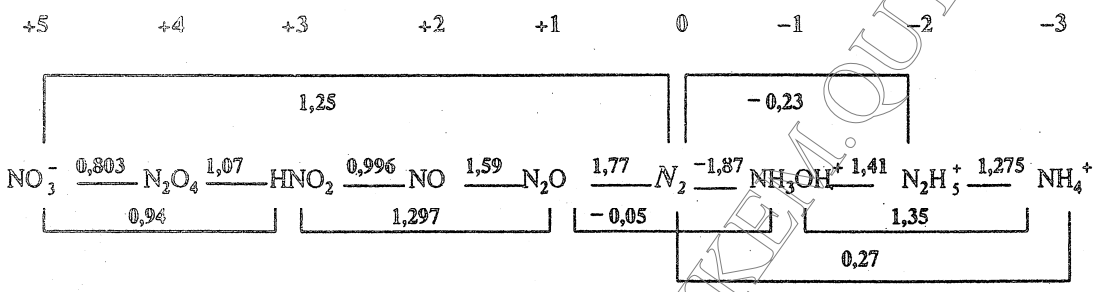
Trong dung dịch nước thế oxi hóa – khử chuẩn dẫn ra theo sơ đồ ở bảng 61 , 62 sau :

WWW.ACEBOOK.COM.VN DIỄN ĐÀN ÔN LUYỆN

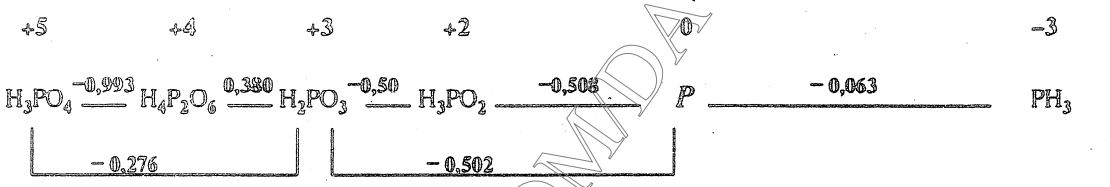
Bảng 61

Thế oxi hóa- khử chuẩn các nguyên tố nhóm VA trong môi trường axit

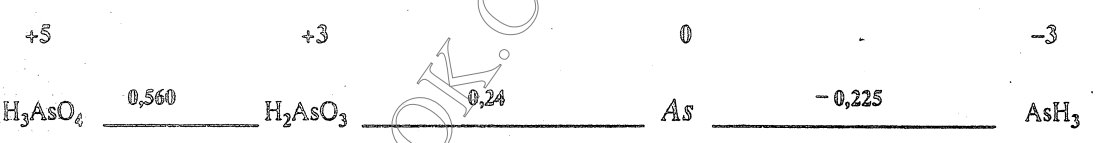
○ **Nitơ :**



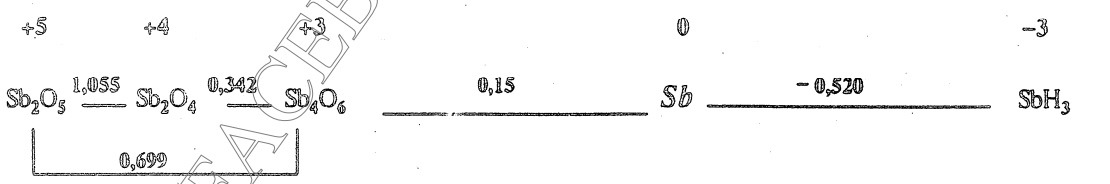
○ **Photpho :**



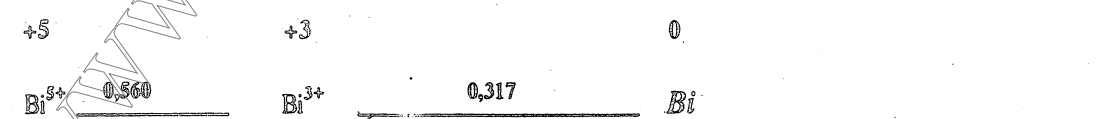
○ **Asen :**



○ **Antimon :**



○ **Bitmut :**

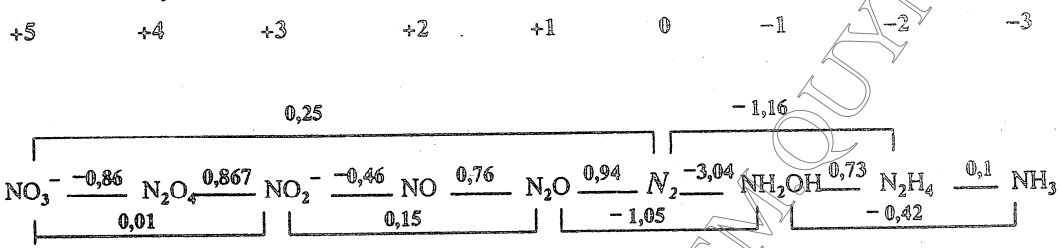


WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEM.QUYNHON

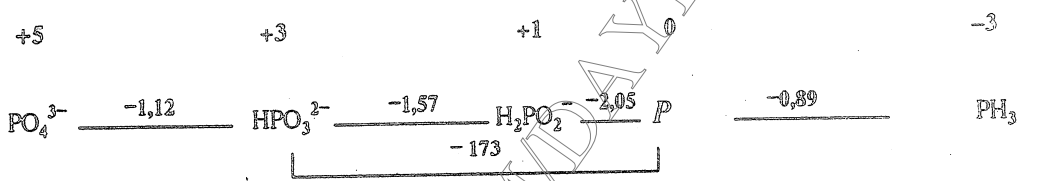
Bảng 62

Thế oxi hóa- khử chuẩn các nguyên tố nhóm VA trong môi trường kiềm

- **Nitơ :**

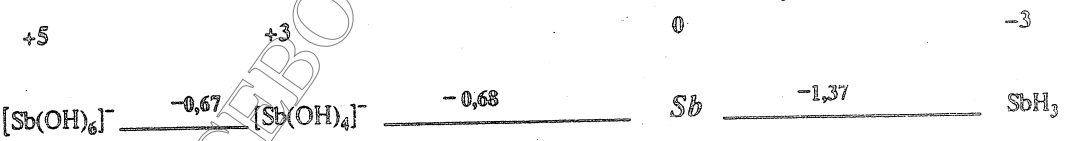


- **Photpho :**

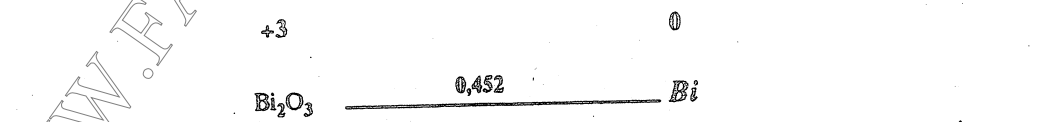


- **Asen :**

- **Antimon :**



- **Bitmut :**



WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEMQUYNHON

7.5. Tính chất lý học và ứng dụng của N, P, As, Sb, Bi

Một số hằng số lý học quan trọng của các nguyên tố nhóm VA dẫn ra ở bảng 63 :

Bảng 63

Một số hằng số lý học quan trọng các nguyên tố nhóm VA

	N	P	As	Sb	Bi
Màu sắc	Không màu	trắng	xám	trắng bạc	đỏ nhạt
Trạng thái	khí	rắn	rắn	rắn	rắn
Khối lượng riêng (g/cm^3)	0,978 (a)	1,82	5,72	6,70	9,8
Nhiệt độ nóng chảy (^0C)	– 209,86	44,1	818	630,5	271,3
Nhiệt độ sôi (^0C)	– 195,8	275	616	1440	1627
Độ rộng vùng cấm ΔE(eV)	–	–	1,2	0,12	kim loại

(a) trạng thái rắn .

(1) Tính chất lý học và ứng dụng của nitơ

◦ Ở điều kiện thường, nitơ là chất khí không màu, không mùi, khó hóa lỏng và khó hóa rắn. Ở trạng thái rắn tồn tại 2 dạng thù hình là dạng lập phương và dạng lục phương.

◦ Khó hòa tan trong nước và trong dung môi hữu cơ, so với O_2 độ tan của N_2 kém hơn nhiều, ở 20^0C 1 thể tích nước chỉ hòa tan được 0,0154 thể tích N_2 nhưng hòa tan được 3 thể tích O_2.

(2) ◦ Lượng chủ yếu N_2 điều chế trong công nghiệp được dùng để sản xuất amoniac và canxi xianamit $CaCN_2$ bằng cách nung nóng CaC_2 với N_2 trong lò đặc biệt :

$$CaC_2 + N_2 = CaCN_2 + C$$

◦ Do có bản chất trơ (kém hoạt động) nên khí N_2 được dùng nạp vào bóng đèn điện và cũng dùng trong phòng thí nghiệm để tạo ra môi trường khí trơ.

◦ Do có nhiệt độ sôi rất thấp nên nitơ lỏng được dùng trong thực tế để tạo ra môi trường nhiệt độ thấp.

(2) Tính chất lý học và ứng dụng của photpho

Photpho tồn tại 3 dạng thù hình : photpho trắng, photpho đỏ, photpho đen.

Photpho trắng

◦ Là chất rắn dạng tinh thể, mềm, nhưng vì chứa nhiều tạp chất nên có màu vàng nhạt như sáp ong, thị trường thường gọi là *photpho vàng*.

WWW.HOCBOI.COM DẠY KÈM QUY NHƠN

- Photpho trắng có mạng lưới lập phương, tại mắt mạng lưới là những phân tử P_4 liên kết với nhau bằng lực Van đe Van, do đó photpho trắng dễ nóng chảy và dễ bay hơi.
- Có khả năng phát quang trong bóng tối , tự bốc cháy trong không khí . Rất độc .
- Do phân tử không có cực, nên photpho trắng không tan trong nước nhưng tan nhiều trong một số dung môi như cacbon disunfua (CS_2), benzen, ete ...

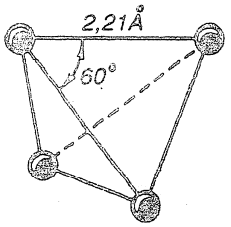
Phụ chú 87.
- Các thỏi photpho trắng dễ bị cắt bằng dao nhưng dễ bốc cháy khi cọ xát nên phải cắt dưới nước ở 20-25^{0}C.
- Muốn làm khô photpho trắng phải dùng giấy lọc áp nhẹ vào thỏi photpho, tránh ép và cọ xát.
- Khi uống nhầm phải 0,1 gam photpho trắng có thể chết, cấp cứu bằng cách dùng dung dịch $CuSO_4$ 2%, uống liên tục năm phút một lần đến khi nôn mửa.
- Những vết bỏng do photpho gây ra rất lâu lành có thể làm cho cơ thể ngộ độc. Cách cấp cứu là bôi dung dịch $CuSO_4$ 5% vào vết bỏng và băng lại. Vì vậy khi làm việc với photpho , phòng thí nghiệm cần có các dung dịch $CuSO_4$ với nồng độ như trên để cấp cứu kịp thời.

Photpho đỏ
- Là chất bột màu đỏ ở dạng polyme, có khối lượng riêng 2,2 g/cm^3, không độc, không phát quang, không tan trong nước, không tan trong CS_2.
- Tự bốc cháy ở nhiệt độ trên 260^{0}C, và cũng ở nhiệt độ đó dưới áp suất cao sẽ thăng hoa.
- Phụ thuộc vào phương pháp điều chế, photpho đỏ có nhiều dạng polyme khác nhau , do đó có những tính chất lý học khác nhau, chẳng hạn như khối lượng riêng biến đổi từ 2,0 đến 2,4 g / cm^3 ; màu sắc biến đổi từ nâu đến đỏ sang tím.

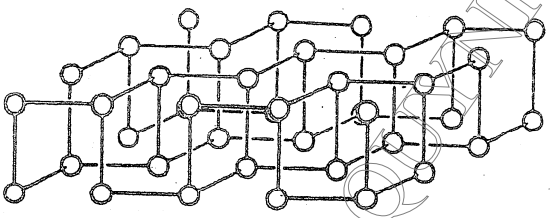
Photpho đen
- Là chất rắn có cấu trúc polyme dạng lớp với mạng lưới nguyên tử tương tự cấu trúc lớp của graphit, là chất bán dẫn điện có $\Delta E = 1,5$ eV.
- Khối lượng riêng là 2,7 g / cm^3, nóng chảy ở 1000^{0}C dưới áp suất 18.000 atm.
- Không độc, không tan trong nước và không tan trong các dung môi như CS_2, C_6H_6 ...

Tóm tắt
- Nhìn chung, ở trạng thái đơn chất phân tử photpho có các dạng : phân tử 2 nguyên tử (P_2), phân tử 4 nguyên tử (P_4), và phân tử polyme ($P_{2\infty}$).
- Phân tử P_2 có độ dài liên kết d(P $\leftrightarrow$ P) = 1,9Å tồn tại ở nhiệt độ cao hơn 1000^{0}C, năng lượng liên kết trung bình trong phân tử là 490 kJ/mol và phân hủy thành nguyên tử trên 2000^{0}C.
- Ở trạng thái rắn, lỏng và trạng thái hòa tan cũng như ở trạng thái hơi với nhiệt độ thấp hơn 1000^{0}C photpho ở dạng phân tử 4 nguyên tử P_4 có cấu trúc tứ diện (hình 64), có độ dài liên kết d(P $\leftrightarrow$ P) = 2,21Å , năng lượng liên kết 200 kJ/ mol .

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEMQUYNHON



Hình 64. Sơ đồ cấu trúc phân tử P_4



Hình 65. Cấu trúc polyme dạng lớp của photpho đen

- Khi đun nóng photpho trắng ở 250°C chuyển dần thành photpho đỏ, là quá trình phát nhiệt :

$$\text{P trắng} \xrightarrow{250^0C} \text{P đỏ} \qquad \Delta H = -18{,}41 \text{ kJ.}$$

- Mặt khác khi đun nóng photpho trắng ở 220-240°C hoặc ở 200°C dưới áp suất 12.000 atm photpho trắng chuyển thành photpho đen, cũng là quá trình phát nhiệt:

$$\text{P trắng} \xrightarrow{230^0C} \text{P đen} \qquad \Delta H = -42 \text{ kJ .}$$

- Khi đun nóng ở 700°C hơi photpho P_4 bắt đầu phân hủy và đến 1700°C có khoảng 50% P_4 chuyển thành P_2, đến 2000°C phân tử P_2 chuyển hoàn toàn thành nguyên tử
- Mạch polyme của photpho đen có dạng lớp (hình 65), khoảng cách giữa hai lớp là 3,68Å, mỗi nguyên tử liên kết với ba nguyên tử khác bao quanh bằng liên kết cộng hóa trị với độ dài liên kết d(P ⟷ P) = 2,18Å , góc ∠(PPP) = 99°.
- Khác với photpho trắng , P đỏ và P đen có hoạt tính kém hơn, chẳng hạn khi để trong không khí P trắng có thể tự bốc cháy ở 50°C, P đỏ tự bốc cháy ở 260°C còn P đen ở nhiệt độ cao hơn 400°C.
- Khác với photpho trắng, P đỏ và P đen đều khó nóng chảy và đều không tan trong các dung môi và đều không độc.

Có sự khác nhau đó là do P đỏ và P đen là chất rắn dạng polyme, liên kết trong mạch phân tử khó bị cắt đứt hơn so với P trắng.

- Photpho có ứng dụng rất đa dạng. Trong các phân khoáng có chứa hợp chất của photpho , các loại phân lân đó rất cần cho cây lúa, cây công nghiệp và cây có quả.
- Trong y khoa, một vài dẫn xuất của photpho như phitin , glyxerophotphat làm thuốc trợ thần kinh . Một số hợp chất khác như thiophot, clorophot dùng làm thuốc trừ sâu.
- Một lượng rất lớn P đỏ được dùng để sản xuất diêm an toàn (có trong thành phần phần diêm).

WWW.LEBOOKCONDAYKEM.COM

Phụ chú 88.

◦ Đầu thế kỷ 20, để thay thế cho loại diêm dùng photpho trắng làm chất phát hỏa, loại diêm này có thể tự bốc cháy hoặc bốc cháy khi cọ xát vào vật rắn, lại rất độc, người ta đã dùng photpho đỏ làm chất phát hỏa để sản xuất ***diêm an toàn*** mà ngày nay đang sử dụng. Loại diêm này chỉ bốc cháy khi cọ xát vào vỏ bao diêm đã được quét một lớp phấn diêm.

◦ Thuốc đầu que diêm và phấn diêm được chế tạo theo những công thức khác nhau, dưới đây là một ví dụ minh họa :

Thuốc đầu que diêm (% khối lượng) :

$KClO_3$:	46,5%	Pb_3O_4 :	15,3%
$K_2Cr_2O_7$:	1,5%	Thủy tinh bột :	17,2%
S :	4,2%	Keo dính :	11,5%
ZnO :	3,8%		

Thuốc vỏ diêm (% khối lượng) :

P đỏ :	30,8%	Pb_3O_4 :	12,8%
Sb_2S_3 :	41,8%	Thủy tinh bột :	3,2%
ZnO :	1,5%	Keo dính :	6,7%
Bột phấn :	2,6%		

◦ Khi cọ xát đầu que diêm vào lớp phấn diêm, photpho đỏ bị ma sát và bốc hỏa nhanh chóng đốt cháy Sb_2S_3, đồng thời $KClO_3$ trên đầu que diêm nung nóng bị phân hủy ra oxi, ngọn lửa nhanh chóng bắt sang que diêm bằng gỗ đã được tẩm bằng dầu thông.

(3) Tính chất lý học và ứng dụng của As, Sb, Bi

◦ Tương tự P, các nguyên tố asen và antimon đều có một số dạng thù hình là dạng phi kim và dạng kim loại, riêng bitmut chỉ có dạng kim loại, ở điều kiện thường, đều là chất ở trạng thái rắn có màu sắc khác nhau.

◦ Hơi của asen, antimon, bitmut đều gồm những phân tử tứ diện như photpho trắng , khi ngưng tụ hơi, asen và antimon chuyển thành dạng phi kim màu vàng gọi là ***asen vàng*** , ***antimon vàng***. Các dạng thù hình đó của asen và antimon đều có cấu trúc lớp, có mạng tinh thể phân tử, tại mắt mạng lưới gồm các phân tử tứ diện As_4 , Sb_4. Tan được trong CS_2 tạo ra dung dịch cũng gồm các phân tử As_4 , Sb_4.

◦ So với photpho trắng, asen vàng có độ bền kém hơn, dưới tác dụng của ánh sáng hoặc đun nóng nhẹ, dễ chuyển sang dạng kim loại màu trắng bạc. Dạng kim loại của asen và antimon cũng có cấu trúc lớp như photpho đen, dẫn điện và dẫn nhiệt nhưng giòn dễ nghiền thành bột , không tan trong CS_2.

◦ Độ dẫn điện của bitmut thay đổi theo nhiệt độ, đặc biệt độ dẫn điện tăng đột ngột khi nóng chảy, đồng thời thể tích lại giảm xuống không giống các chất rắn khác.

Phụ chú 89.

◦ Dựa vào kết quả nghiên cứu từ tính và nghiên cứu cấu trúc tinh thể của Bi, người ta đã giải thích hiện tượng bất thường về độ dẫn điện tăng đột ngột và thể tích giảm của Bi khi nóng chảy. Người ta cho rằng trong tinh thể Bi, mỗi nguyên tử được bao quanh bởi 6 nguyên tử khác, trong đó 3 nguyên tử sắp xếp gần nhau (3,10Å) liên kết với nhau bằng liên kết cộng hóa trị, 3 nguyên tử còn lại sắp xếp xa nhau hơn (3,47Å) liên kết với nhau bằng liên kết kim loại. Khi nóng chảy, liên kết cộng hóa trị chuyển thành liên kết kim loại nên độ dẫn điện tăng đột ngột.

WWW.LOBOOKVIETNAM.COM

- Mặt khác, sự có mặt đồng thời hai dạng liên kết khác nhau không thể cho phép thực hiện sự gói ghém đặc khít nhất trong tinh thể ở trạng thái rắn, nhưng khi nóng chảy chỉ còn lại dạng liên kết kim loại, khả năng gói ghém đặc khít nhất có thể thực hiện được nên thể tích giảm xuống.

Ứng dụng của các nguyên tố As, Sb, Bi chủ yếu là ở dạng hợp chất.

- Asen kim loại được dùng với lượng nhỏ pha vào chì để chế tạo đầu đạn. Một số hợp chất của asen dùng để diệt sâu bọ; chế thuốc nhuộm; sơn màu; dùng trong công nghiệp thủy tinh và chế thuốc chữa bệnh ...
- Antimon được dùng để chế tạo hợp kim với thiếc, chì, làm tăng độ rắn của hợp kim ...
- Bitmut kim loại được dùng làm chất phụ gia chế tạo hợp kim dễ nóng chảy dùng trong các bộ phận của máy cứu hỏa, máy chỉnh lưu .... Một số hợp chất của bimut được dùng trong công nghiệp silicat, trong công nghiệp chế tạo thủy tinh quang học...

Phụ chú 90 . Một số hợp kim quan trọng của bitmut và ứng dụng :

- Hợp kim 50% Bi , 30% Pb và 20% Sn nóng chảy ở 92^0C ; hợp kim 14% Bi, 7% Pb, 7% Sn và 72% Hg nóng chảy ở 45^0C đều được dùng làm chất dễ nóng chảy.
- Hợp kim 20% Bi và 80% Hg bám rất chặt vào thủy tinh được dùng tráng gương thay cho Ag.
- Hợp kim 37,5% Bi, 50% Pb và 12,5% Sn được dùng để hàn thủy tinh với kim loại.

7.6. Tính chất hóa học của N , P , As , Sb , Bi

(1) Nhận xét chung

- Do bán kính nguyên tử tăng dần, thế ion hóa giảm dần, nên tính chất hóa học của các nguyên tố trong nhóm VA biến đổi dần, nitơ và photpho là phi kim điển hình, asen và antimon là nguyên tố bán kim, còn bitmut là kim loại.

N , P	As , Sb	Bi
Phi kim điển hình	bán kim loại	kim loại

- Các nguyên tố nhóm VA tạo ra nhiều hợp chất ứng với nhiều trạng thái hóa trị trong đó điển hình là các hợp chất hóa trị III và V.
- Do có cấu trúc electron ở lớp ngoài cùng là ns^2np^3 nên đều có *tính oxi hóa và tính khử* . Từ N đến Bi, tính oxi hóa giảm dần, tính khử tăng dần :

N — P — As — Sb — Bi

Tính o xi hóa giảm ↘ tính khử tăng ↗

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEMQUYNHON

- Khuynh hướng lấp đầy lớp vỏ ngoài cùng đến 8 electron của các nguyên tố nhóm VA yếu hơn so với các nguyên tố nhóm VIA và nhóm VIIA, do đó có thể thấy tính phi kim thể hiện yếu hơn các nguyên tố cùng chu kỳ.

Mặt khác, việc nhường electron của các nguyên tố nhóm VA xảy ra dễ hơn, độ bền của các hợp chất chứa oxi lớn hơn, so với các hợp chất tương ứng của các nguyên tố nhóm VIA và VIIA.

- Từ N đến Bi, tính axit của các oxit giảm còn tính bazơ tăng ; độ bền hợp chất ứng với bậc oxi hóa +3 tăng lên còn độ bền các hợp chất ứng với bậc oxi hóa +5 giảm xuống.

(2) Tính chất hóa học của nitơ

Nhận xét chung

- Phân tử nitơ gồm hai nguyên tử có chứa một liên kết ba (N ≡ N) với độ dài liên kết d(N ⟷ N) = 1,095Å ; năng lượng liên kết = 942 kJ / mol ứng với cấu hình electron :

$$\left(\sigma_{2s}^{lk}\right)^2\left(\sigma_{2s}^{p'lk}\right)^2\left(\sigma_{z}^{lk}\right)^2\left(\sigma_{x}^{lk}\right)^2\left(\pi_{y}^{lk}\right)^2$$

Do vậy phân tử N_2 rất bền với nhiệt , ngay ở 3000^0C cũng chỉ có 0,1% số phân tử phân hủy thành nguyên tử. Năng lượng liên kết ba trong phân tử N ≡ N lớn hơn năng lượng liên kết ba trong phân tử axetylen H–C ≡ C–H (830 kJ/mol) cho ta hiểu được tại sao N_2 không có khả năng tham gia phản ứng cộng hợp như axetylen.

- Do phân tử rất bền nên ở điều kiện thường nitơ có "tính trơ" rất khó tham gia phản ứng . nhưng ở nhiệt độ cao trở nên hoạt động, nhất là khi có xúc tác. Lợi dụng hoạt tính kém của nitơ, người ta thường dùng nitơ để tạo ra "môi trường khí trơ" trong công nghiệp luyện kim …

- Ở điều kiện thích hợp, nitơ phản ứng với một số phi kim như O_2, H_2, C tạo ra hợp chất dạng khí, hóa hợp với kim loại tạo ra ***hợp chất nitrua*** và ***hợp chất azit*** (là muối của axit azotic) chẳng hạn như LiN_3 , $Mg(N_3)_2$ ….

- Hợp chất ***nitrua*** được tạo thành không những khi kim loại tác dụng trực tiếp với N_2 mà còn tạo ra khi cho kim loại tác dụng với NH_3; các nitrua cũng được tạo ra khi cho oxit kim loại tác dụng với NH_3 hoặc khi khử oxit kim loại bằng than trong khí quyển nitơ.

- Dựa vào dạng liên kết giữa nguyên tử nitơ và nguyên tử tương tác, các hợp chất với nitơ được chia thành ba nhóm :

- ***Nitrua ion*** : gồm nitrua các kim loại mạnh mà nguyên tử có lớp vỏ electron s (kim loại kiềm, kiềm thổ, Cu , Zn).

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEM.QUYNHON

- *Nitrua cộng hóa trị* : gồm nitrua các nguyên tố họ p (như bo, nhôm, silic, gecmani , gali ...).
- *Nitrua chuyển tiếp* : gồm các hợp chất của nitơ với các kim loại chuyển tiếp là các nguyên tố có lớp vỏ electron d hoặc f.

Nitrua ion và nitrua cộng hóa trị là những hợp chất phù hợp hóa trị có thành phần xác định như Li_3N , K_3N , Ca_3N_2 ... còn các nitrua chuyển tiếp có thành phần phức tạp không phù hợp hóa trị như TiN , Cr_2N , Mn_3N_2 ...

- Tính chất các nitrua theo quy luật chung cũng biến đổi theo chu kỳ và theo nhóm trong bảng tuần hoàn. Chẳng hạn, nitrua các nguyên tố chu kỳ 3 biến đổi từ nitrua có tính bazơ sang nitrua có tính axit :

	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
Nitrua :	Na_3N	Mg_3N_2	AlN	Si_3N_4	P_3N_5	S_4N_4	Cl_3N
Bản chất :	bazơ		lưỡng tính	axit			

- Một số nitrua là những polyme dạng rắn, có nhiệt độ nóng chảy cao chẳng hạn Si_3N_4 (1900^0C), AlN (3000^0C), những nitrua dạng này đều là chất điện môi hoặc bán dẫn.

- Nitrua các nguyên tố họ d là hợp chất kim loại, thành phần thường gặp ở dạng MN (TiN, VN, CrN); dạng M_2N (Nb_2N , Cr_2N, Mo_2N) và dạng M_3N (Ti_3N, V_3N, Mo_3N) Những loại nitrua này đều có độ cứng cao, có vẻ sáng kim loại, và là những chất bán dẫn điện. Đa số trong các nitrua đó có độ bền nhiệt lớn, không bị nước phân hủy, tan trong axit, do vậy thường được dùng làm vật liệu có độ bền cao.

Phản ứng với hidro

N_2 phản ứng trực tiếp với H_2 tạo ra amoniac khi có mặt chất xúc tác như Cr, Ru, Fe với hỗn hợp gồm Al_2O_3 và H_2O ở 400^0C :

$$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$$

Phản ứng với nguyên tố nhóm I

- Li tạo ra các hợp chất liti nitrua Li_3N và liti azit LiN_3.

Li_3N tạo ra khi cho liti kim loại tác dụng trực tiếp với nitơ theo phương trình :

$$6Li + N_2 \xrightarrow{\text{nung}} 2Li_3N$$

Phản ứng xảy ra chậm ở nhiệt độ thường, nhưng ở 500^0C xảy ra nhanh hơn.

WWW.LACBOOK.COM DAYKEM.QUYNHON

- Na, K, Rb, Cs cũng tạo ra các hợp chất nitrua M_3N và các azit MN_3 như trên. Các nitrua M_3N tạo ra khi cho hơi kim loại kiềm tác dụng với "nitơ hoạt động" trong trường phóng điện êm :

$$6M + N_2 = 2M_3N$$

Trong thực tế những hợp chất này thường được điều chế bằng phương pháp gián tiếp khi nung MH trong luồng khí nitơ :

$$6NaH + N_2 = 2Na_3N + 3H_2$$

- Nói chung, các nitrua kim loại kiềm là hợp chất đều ít bền, tác dụng với nước đều bị phân hủy tạo thành amoniac :

$$Na_3N + 3H_2O = 3NaOH + NH_3\uparrow$$

Trong không khí khô bền ở nhiệt độ thường, khi đun nóng trong khí H_2 tạo ra hidrua các kim loại tương ứng và amoniac :

$$Li_3N + 3H_2 = 3LiH + NH_3$$

- Cu, Ag, Au cũng tạo ra các hợp chất nitrua Cu_3N, Ag_3N, Au_3N_2 nhưng không phải bằng phản ứng trực tiếp từ các nguyên tố mà bằng phương pháp gián tiếp, chẳng hạn như cho NH_3 khan phản ứng với CuO ở 250-260^{0}C; cho hơi Ag tác dụng với NH_3 ở 1280^{0}C.

Phản ứng với nguyên tố nhóm II

- Magie tạo ra các hợp chất magie nitrua Mg_3N_2 và magie azit $Mg(N_3)_2$ nhưng chỉ có magiê nitrua được tạo ra trực tiếp khi nung nóng bột Mg trong khí quyển nitơ ở 780-800^{0}C

$$3Mg + N_2 \xrightarrow{\text{nung}} Mg_3N_2$$

bền trong không khí khô, bị phân hủy trong không khí ẩm :

$$Mg_3N_2 + 6H_2O = 3Mg(OH)_2 + 2NH_3\uparrow$$

- Canxi tạo ra canxi nitrua Ca_3N_2, canxi penitrua Ca_3N_4; sronti và bari cũng tạo ra các chất tương tự khi nung các kim loại tương ứng trong khí quyển nitơ ở các điều kiện khác nhau :

$$3Ca + N_2 \xrightarrow{500\text{-}600^0C} Ca_3N_2$$

$$3Sr + N_2 \xrightarrow{400\text{-}500^0C} Sr_3N_2$$

$$3Ba + N_2 \xrightarrow{260\text{-}600^0C} Ba_3N_2$$

Các nitrua kim loại kiềm thổ đều có độ bền cao hơn so với nitrua các kim loại kiềm, trong không khí khô và ở nhiệt độ thường các nitrua này hoàn toàn bền. Khi nung ở nhiệt độ cao bị phân tích thành nguyên tố :

$$Ca_3N_2 = 3Ca + N_2\uparrow$$

bị H_2O và axit vô cơ phân hủy chẳng hạn :

$$Ba_3N_2 + 8HCl = 3BaCl_2 + 2NH_4Cl$$

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEM.QUYNHON

- Zn, Cd, Hg cũng tạo ra các hợp chất nitrua, Zn_3N_2, Cd_3N_2, Hg_3N_2 bằng phương pháp gián tiếp.
- Azit các nguyên tố nhóm II $M(N_3)_2$ đều được tạo ra bằng phương pháp gián tiếp.

Phản ứng với nguyên tố nhóm III

- Trong các nguyên tố thuộc nhóm IIIA chỉ có B và Al là có khả năng phản ứng trực tiếp với nitơ tạo ra bo nitrua BN và nhôm nitrua AlN :

Khi nung bo trong luồng khí nitơ tạo ra bo nitrua :

$$2B + N_2 \overset{\text{nung}}{=} 2BN$$

- AlN tạo ra khi cho bột nhôm tác dụng với N_2 hoặc với NH_3 ở 1050-1200°C :

$$2Al + N_2 \overset{\text{nung}}{=} 2AlN$$

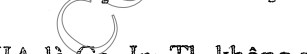
$$2Al + 2NH_3 = 2AlN + 3H_2$$

đều bị nước nóng, axit , kiềm phân hủy :

$$BN + 3H_2O = H_3BO_3\downarrow + NH_3\uparrow$$

$$AlN + 3H_2O = Al(OH)_3\downarrow + NH_3\uparrow$$

$$AlN + 4HCl = AlCl_3 + NH_4Cl$$



$$AlN + NaOH + H_2O = NaAlO_2 + NH_3\uparrow$$

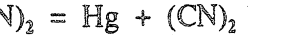
Các nguyên tố còn lại nhóm IIIA là Ga, In, Tl không phản ứng trực tiếp với N_2, nitrua các kim loại đó đều tạo ra bằng phương pháp gián tiếp, chẳng hạn cho kim loại tương ứng tác dụng với hơi NH_3 ở nhiệt độ trong khoảng 1000-1200°C.

- Các nguyên tố lantanit (nhóm IIIB) đều có khả năng phản ứng trực tiếp với N_2 tạo ra hợp chất nitrua có thành phần MN (M là các nguyên tố từ ô 39 Y đến ô 71 Lu) khi nung kim loại tương ứng trong luồng khí N_2 ở nhiệt độ 900-1200°C . đều bị nước và kiềm phân hủy.
- Azit dạng $M(N_3)_3$ của các nguyên tố nhóm III cũng được tạo thành bằng phương pháp gián tiếp.

Phản ứng với nguyên tố nhóm IV

- Cacbon tạo ra các hợp chất $(CN)_2$ và C_3N_4.

Hợp chất dixian có công thức cấu tạo $N \equiv C - C \equiv N$ được tạo ra trực tiếp khi cho khí N_2 qua hồ quang điện giữa hai cực bằng than. Thực tế được điều chế chủ yếu bằng phản ứng phân hủy $Hg(CN)_2$:



$$Hg(CN)_2 = Hg + (CN)_2$$

hoặc bằng các phản ứng :

$$Hg(CN)_2 + HgCl_2 = Hg_2Cl_2 + (CN)_2$$

$$4KCN + 2CuSO_4 = 2CuCN + (CN)_2 + 2K_2SO_4$$

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEM.QUYNHON

- Silic tạo ra hợp chất Si_3N_4 khi nung silic tinh thể trong khí quyển nitơ ở 1300-1500^{0}C :

$$3Si + 2N_2 = Si_3N_4$$

hoặc bằng cách nung thạch anh trong khí quyển nitơ ở 1500^{0}C .

- Các kim loại Ge, Sn, Pb không phản ứng trực tiếp với nitơ, nitrua các kim loại đó như Ge_3N_4 , Sn_3N_4, $Pb(N_3)_2$ được tạo ra bằng các phản ứng gián tiếp.

Phản ứng với nguyên tố nhóm V

Các nguyên tố nhóm V không phản ứng trực tiếp với nitơ, các hợp chất lưỡng tố với nitơ đều điều chế bằng phương pháp gián tiếp và đều không bền.

Phản ứng với nguyên tố nhóm VI

- Chỉ có nguyên tố oxi là có phản ứng trực tiếp và cũng chỉ tạo ra hợp chất NO, các hợp chất còn lại như N_2O, NO_2, N_2O_4, N_2O_5 đều điều chế bằng phương pháp gián tiếp.
- Các nguyên tố còn lại thuộc nhóm VI không phản ứng trực tiếp với nitơ.

Phản ứng với nguyên tố nhóm VII

Nitơ không phản ứng trực tiếp với các halogen, những hợp chất có công thức NX_3 đều là sản phẩm thế nguyên tử H trong phân tử NH_3 bằng các halogen.

Phản ứng với các nguyên tố Mn , Fe , Co , Ni

Các kim loại trên đều có khả năng tạo ra các hợp chất với nitơ như Mn_3N_2, Mn_4N, Fe_4N , Fe_2N ; Co_3N, Co_3N_2 ; Ni_3N , Ni_3N_2... nhưng không phải tạo ra trực tiếp từ nguyên tố, trừ trường hợp mangan có khả năng phản ứng trực tiếp với nitơ tạo nitrua Mn_3N_2 khi nung bột mangan kim loại trong khoảng 600-2000^{0}C trong khí quyển nitơ.

(3) Tính chất hóa học của photpho

Nhận xét chung

- Mặc dù độ âm điện của photpho (2,1) bé hơn so với nitơ (3,0), nhưng năng lượng liên kết trung bình trong phân tử P_4 (khoảng 200 kJ/mol) thấp hơn nhiều so với năng lượng liên kết trong phân tử N_2 (942kJ/mol), nên hoạt tính hóa học của photpho tự do cao hơn nhiều so với nitơ. Chẳng hạn, nitơ chỉ phản ứng với oxi không khí ở 2000^{0}C, nhưng photpho đã phản ứng ở ngay nhiệt độ thấp.
- Tuy nhiên , photpho lại có nhiều dạng thù hình có đặc điểm cấu tạo khác nhau, nên hoạt tính hóa học ở mức độ khác nhau, photpho trắng phản ứng mạnh hơn photpho đỏ, và càng mạnh hơn so với photpho đen.

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEM.QUYNHON

Sự khác nhau như vậy – theo quy tắc chung – là trong hai hay nhiều dạng của cùng một chất , dạng nào ít bền hơn sẽ có hoạt tính hóa học cao hơn.

◦ Photpho vừa có *tính oxi hóa* vừa có *tính khử* , nhưng khác với nitơ, *tính khử là chủ yếu.*

Phản ứng với hidro

Thực tế photpho không phản ứng trực tiếp với hidro, các hợp chất như PH_3, P_4H_2, P_5H_2, $P_{12}H_6$ chỉ được điều chế bằng phương pháp gián tiếp.

Phản ứng với các halogen

◦ Photpho tạo ra với các halogen những hợp chất gồm hai dạng chính là photpho trihalogenua và photpho pentahalogenua :

(PX_3)	PF_3	PCl_3	PBr_3	PI_3
(PX_5)	PF_5	PCl_5	PBr_5	PI_5

ngoài ra còn tạo ra các hợp chất photpho halogenua hỗn tạp như PF_2Cl, $PFCl_2$, PF_4Cl, $PFCl_4$ ...

◦ Các *photpho trihalogenua* tạo ra bằng phản ứng trực tiếp từ các nguyên tố và đều là phản ứng thu nhiệt :

$$2P + 3X_2 = 2PX_3$$

Phụ chú 91. ◦ Các photpho trihalogenua đều bị nước phân hủy theo phương trình :

$$2PX_3 + 6H_2O = 2H_3PO_3 + 6HX$$

◦ Ở điều kiện thường PF_3 là chất khí, PCl_3 và PBr_3 là chất lỏng còn PI_3 là chất rắn dễ nóng chảy. Trừ PI_3 có màu đỏ còn lại đều không màu. Một số tính chất của các photpho trihalogenua dẫn ra trong bảng 64.

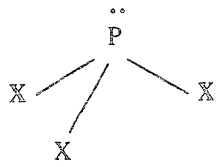
Bảng 64

Một số tính chất của các photpho trihalogenua

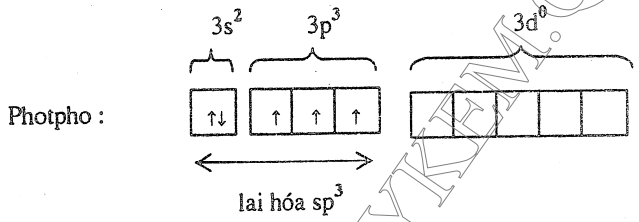
Hợp chất	Nhiệt tạo thành ΔH (kJ/mol)	Cấu tạo		Năng lượng liên kết (kJ/mol)	Momen lưỡng cực (D)	Nhiệt độ nóng chảy (^{0}C)	Nhiệt độ sôi (^{0}C)
		d (P-X)	∠ XPX				
PF_3	–932	1,55	104^0	490	1,03	–932	–932
PCl_3	–336	2,04	100^0	306	1.00	–932	+75
PBr_3	–197	2,22	100^0	264	0,52	–932	+173
PI_3	–46	2,52	102^0	184	0,00	+61	Phânhủy

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEM.QUYNHON

- Phân tử photpho trihalogenua đều có cấu trúc hình chóp đáy tam giác đều :



tạo ra bởi liên kết σ giữa electron của X và các obitan lai hóa của nguyên tử photpho :



Sự thay đổi góc hóa trị trong phân tử PX_3 là do các cặp electron không chia của nguyên tử halogen đặt vào các obitan d còn trống của nguyên tử photpho, hình thành một phần liên kết π " cho – nhận " kiểu $\pi_{p \rightarrow d}$.

- Các *photpho pentahalogenua* PX_5 không được tạo ra bằng phản ứng trực tiếp mà thu được khi cho photpho trihalogenua tác dụng với halogen :

$$2PX_3 + 2X_2 = 2PX_5$$

Còn P_2I_4 tạo ra khi cho iot tác dụng với photpho trắng trong CS_2 hoặc CCl_4 :

$$2P + I_2 = P_2I_4$$

Phụ chú 92.

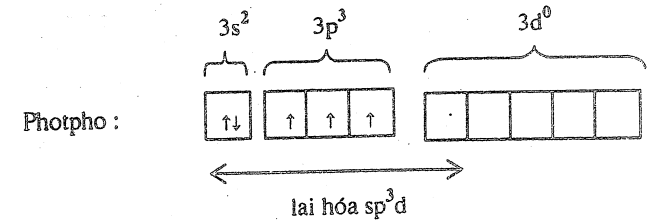
- Các PX_5 có tính axit điển hình , đều bị H_2O phân hủy :

$$PX_5 + H_2O \text{ ít} = POX_3 + 2HX$$

(photpho oxitrihalogenua)

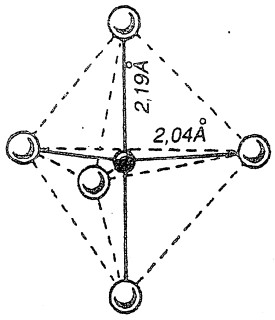
$$PX_5 + 4H_2O \text{ dư} = H_3PO_4 + 5HX$$

- Ở điều kiện thường, PF_5 là chất khí không màu ($T_{nc} = -94^0C$; $T_s = -85^0C$) ; PCl_5 là chất rắn không màu thăng hoa ở 159^0C ; PBr_5 là chất rắn màu đỏ hoặc vàng nóng chảy ở 106^0C . Liên kết trong phân tử là liên kết σ tạo ra bởi các electron p của halogen với 5 obitan lai hóa sp^3d của nguyên tử photpho :



WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEM.QUYNHON

- Phân tử PX_5 có dạng chóp kép tam giác (hình 66) :

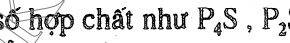


Hình 66 . Sơ đồ cấu tạo phân tử PCl_5

- Tinh thể PX_5 có mạng lưới ion, trong tinh thể PCl_5 gồm các ion PCl_4^+ có cấu trúc bốn mặt và các ion PCl_6^- có cấu trúc tám mặt .
- Ngoài hai dạng PX_3 và PX_5, photpho còn tạo ra các hợp chất ***photpho halogenua hỗn tạp*** như PF_2Cl, $PFCl_2$, PF_4Cl , $PFCl_4$ ...

Phản ứng với oxi , lưu huỳnh ,selen , telu

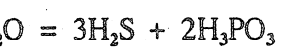
- Tạo ra các hợp chất P_2O_3 và P_2O_5.
  - P_2O_3 là sản phẩm được tạo ra khi đốt photpho trong điều kiện thiếu không khí, trạng thái hơi ứng với thành phần P_4O_6.
  - P_2O_5 tạo ra khi đốt photpho trong oxi dư, ứng với dạng P_4O_{10}.
- Với lưu huỳnh tạo ra một số hợp chất như P_4S , P_2S , P_2S_3 , P_2S_5 ... khi nung chảy photpho với lưu huỳnh trong khí quyển CO_2 :



$$2P + 3S = P_2S_3$$

$$2P + 5S = P_2S_5$$

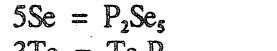
Các sản phẩm phản ứng trên đều bền trong không khí khô, nhưng bị thủy phân chậm trong không khí ẩm tách ra H_2S :



$$P_2S_3 + 6H_2O = 3H_2S + 2H_3PO_3$$

$$P_2S_5 + 8H_2O = 5H_2S + 2H_3PO_4$$

- Với selen và telu tạo ra các hợp chất P_2Se_3 , P_2Se_5 và Te_3P_2 đều bằng phương pháp tổng hợp từ nguyên tố khi nung trực tiếp trong ampun chân không :



$$2P + 5Se = P_2Se_5$$

$$2P + 3Te = Te_3P_2$$

Phản ứng với asen, antimon, bitmut

Photpho không phản ứng với asen, antimon, bitmut.

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEM.QUYNHON

Phản ứng với cacbon, silic

- Không phản ứng trực tiếp với cacbon, hợp chất C_6P_2 được điều chế bằng phương pháp gián tiếp.
- Phản ứng trực tiếp với silic tạo ra hợp chất Si_2P và SiP khi nung silic và photpho trong ampun chân không.

$$P + 2Si = Si_2P$$

Phản ứng với các chất oxi hóa khác

Ngoài các loại phản ứng trên, photpho còn phản ứng với nhiều chất oxi hóa khác để thể hiện tính khử, như :

- Photpho trắng đẩy các kim loại Cu , Ag , Au ra khỏi dung dịch muối :

$$5CuSO_4 + 2P + 8H_2O = 5Cu + 2H_3PO_4 + 5H_2SO_4$$
$$5AgNO_3 + 2P + 4H_2O = 5Ag + H_3PO_4 + 5HNO_3$$

- Photpho đỏ có thể bốc cháy khi nghiền với các chất rắn như $KClO_3$, $K_2Cr_2O_7$, KNO_3 ...

$$4P + 5KNO_3 = 2P_2O_5 + 5KCl$$

Phản ứng với kim loại

Photpho tác dụng trực tiếp với nhiều kim loại thể hiện tính khử, phản ứng xảy ra khi nung ở khoảng nhiệt độ 300-500^{0}C, tạo thành *hợp chất photphua* tương tự hợp chất nitrua. Ví dụ :

- Nung các kim loại kiềm, kiềm thổ, nhôm:

$$3Na + P = Na_3P$$
$$3Li + P = Li_3P$$
$$Al + P = AlP$$

- Các kim loại Cu, Zn , Hg :

$$3Cu + P = Cu_3P$$
$$3Zn + 2P = Zn_3P_2$$
$$3Hg + 2P = Hg_3P_2$$

- Các kim loại Mn, Fe, Co, Ni :

$$3Mn + P = Mn_3P_2$$
$$Fe + P \rightarrow Fe_3P + FeP + \ldots$$
$$Co + P = CoP$$
$$Ni + P \rightarrow Ni_3P + Ni_2P + \ldots$$

Phản ứng với dung dịch kiềm

Tác dụng với dung dịch kiềm, photpho thể hiện tính *tự oxi hóa và khử* :

$$P_4 + 3KOH + 3H_2O = PH_3\uparrow + 3KH_2PO_2$$
$$2P_4 + 3Ba(OH)_2 + 6H_2O = 2PH_3\uparrow + 3Ba(H_2PO_2)_2$$

(Bari hipophotphit)

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEMQUYNHON

(4) Tính chất hóa học của asen, antimon, bitmut

Khác với nitơ và photpho, các nguyên tố asen, antimon, bitmut có hoạt tính hóa học kém hơn , thể hiện *tính khử là chủ yếu*.

- Hầu như không phản ứng với hidro, asen và antimon chỉ phản ứng với hidro nguyên tử và sản phẩm thu được bị phân hủy ngay ở nhiệt độ thấp (-68^0C với SbH_3) ; bitmut không phản ứng với hidro.
- Khi đun nóng, các nguyên tố trên cháy trong khí clo tạo ra hợp chất triclorua :

$$2As + 3Cl_2 = 2AsCl_3$$

n goài ra cũng có khả năng tác dụng với brom và iot .

- Trong không khí ở nhiệt độ thường, antimon không biến đổi, nhưng asen và bitmut bị oxi hóa dễ ngay trên bề mặt ; khi đun nóng cả ba nguyên tố đều bị cháy tạo thành oxit dạng M_2O_3 đều là những chất bột màu trắng , dễ bay hơi :

$$4M + 3O_2 = 2M_2O_3$$

- So với nitơ và photpho , khả năng phản ứng với kim loại ít đặc trưng hơn, với các kim loại hoạt động mạnh cũng tạo ra những hợp chất asenua; antimonua, bitmutua tương tự nitrua và photphua, chẳng hạn Mg_3As_2 , Mg_3Sb_2 , Mg_3Bi_2 . Với đa số kim loại còn lại tạo ra hợp kim có nhiều ứng dụng quan trọng.
- Không tan trong nước và trong dung môi hữu cơ.
- Do có thế điện cực dương, không thể khử được ion H_3O^+ nên không đẩy được H_2 ra khỏi dung dịch axit HCl, H_2SO_4 loãng, nhưng với H_2SO_4 đặc nóng có thể chuyển antimon và bitmut thành muối sunfat :

$$2Bi + 6H_2SO_4 \text{ đặc nóng} = Bi_2(SO_4)_3 + 3SO_2\uparrow + 6H_2O$$

- Asen tác dụng với HNO_3 đặc tạo ra axit asenic :

$$3As + 5HNO_3 + 2H_2O = 3H_3AsO_4 + 5NO\uparrow$$

- Cũng trong điều kiện đó , antimon tạo ra axit β-antimonic $HSbO_3$:

$$3Sb + 5HNO_3 = 3HSbO_3 + 5NO\uparrow + H_2O$$

- Bitmut tan trong dung dịch HNO_3 loãng tạo ra muối :

$$Bi + 4HNO_3 \text{ loãng} = Bi(NO_3)_3 + NO\uparrow + 2H_2O$$

nhưng lại không tan trong HNO_3 đặc, dung dịch này đã làm cho bitmut trở nên thụ động.

7.7. Các hợp chất với hidro của nitơ

Nitơ tạo ra với hidro các hợp chất NH_3 (amoniac), N_2H_4 (hidrazin), HN_3 (axit hidrazoic hay axit azotic) đều là hợp chất cộng hóa trị, trong đó có ý nghĩa thực tế lớn nhất là NH_3.

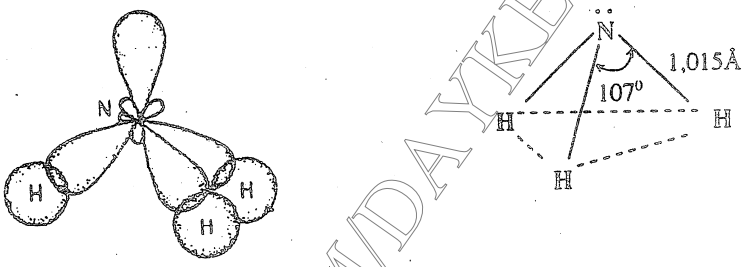
WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEMQUYNHON

(I) Amoniac NH_3 và dẫn xuất của amoniac (claramin, hidroxyamin)

Đặc điểm cấu tạo phân tử NH_3

- Trong phân tử NH_3, nguyên tử N ở trạng thái lai hóa sp^3, ba obitan lai hóa tạo ra ba liên kết σ N – H, obitan lai hóa thứ tư còn có một cặp electron chưa tham gia liên kết do đó phân tử NH_3 có cấu trúc dạng chóp đáy tam giác đều với độ dài liên kết d(N ⟷ H) = 1,015Å và góc ∠ (HNH) = 107^0 , ứng với cấu hình

$$(\sigma_s^{lk})^2(\sigma_x^{lk})^2(\sigma_y^{lk})^2(\sigma_y)^2$$

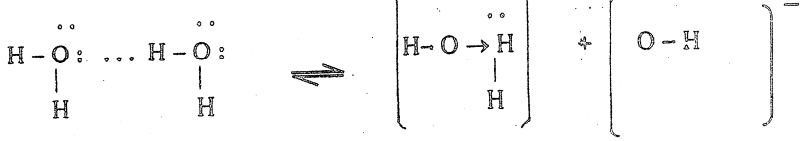


Hình 67. **Phân bố mật độ electron trong phân tử amoniac**

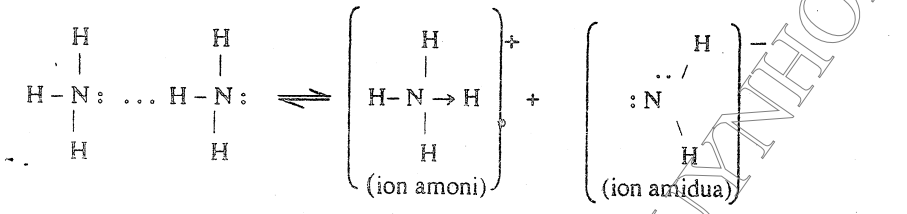
- Vì vậy phân tử NH_3 có cực tính lớn với momen lưỡng cực μ = 1,48D (bé hơn momen lưỡng cực của H_2O μ = 1,86D), ngoài ra còn có cặp electron không tham gia liên kết ở nguyên tử N thẳng góc với mặt phẳng phân tử nên dễ dàng cho cặp electron đó.

Tính chất lý học của NH_3

- Ở điều kiện thường là chất khí không màu có mùi khai, hóa lỏng ở – 33,4^{0}C và hóa rắn ở – 77,7^{0}C.
- Tỷ khối hơi so với không khí là 0,5962, ở nhiệt độ phòng dưới áp suất 6-7 atm có thể hóa lỏng.
- Có khả năng tạo ra liên kết hidro giữa các phân tử nên - giống với H_2O - amoniac có khả năng tụ hợp phân tử do đó dễ hóa lỏng. Ở trạng thái lỏng tự ion hóa như H_2O :



WWW.LACBOOK.COM DAYKEM.QUYNHON



○ Do có cực tính lớn nên amoniac lỏng là dung môi tốt cho một số lớn các hợp chất hữu cơ và nhiều hợp chất vô cơ.

Phụ chú 93. Phản ứng của một số chất trong ***amoniac lỏng*** :

◎ Trong amoniac lỏng những dẫn xuất của ion NH_4^+ (tương tự H_3O^+ trong nước) được xem là axit (amoniaxit), còn dẫn xuất có chứa gốc NH_2^- (tương tự OH^- trong nước) được xem là bazơ (amonibazơ). Ví dụ trong amoniac lỏng NH_4Cl , NH_4NO_3 là những axit mạnh còn các amit như KNH_2, $Ba(NH_2)_2$ là những bazơ; tương tự $Zn(OH)_2$ $Al(OH)_3$ trong môi trường nước, các hợp chất $Zn(NH_2)_2$ và $Al(NH_2)_3$ trong amoniac lỏng cũng đều là chất lưỡng tính.

○ Phản ứng trung hòa amoniaxit và amonibazơ tương tự phản ứng giữa axit và bazơ trong nước :

Trong amoniac lỏng : $KNH_2 + NH_4Cl = KCl + 2NH_3$

Trong nước: $KOH + OH_3Cl = KCl + 2H_2O$

○ Trong amoniac lỏng, $Zn(NH_2)_2$ thể hiện tính lưỡng tính như $Zn(OH)_2$ trong nước :

Trong amoniac lỏng : $\underset{\text{bazơ}}{Zn(NH_2)_2} + \underset{\text{axit}}{2NH_4Cl} = [Zn(NH_3)_4]Cl_2$

Trong nước : $\underset{\text{bazơ}}{Zn(OH)_2} + \underset{\text{axit}}{2OH_3Cl} = [Zn(OH_2)_4]Cl_2$

Trong amoniac lỏng : $\underset{\text{axit}}{Zn(NH_2)_2} + \underset{\text{bazơ}}{2KNH_2} = K_2[Zn(NH_2)_4]$

Trong nước : $\underset{\text{axit}}{Zn(OH)_2} + \underset{\text{bazơ}}{2KOH} = K_2[Zn(OH)_4]$

○ Các muối amoni halogenua, muối kim loại kiềm , một số muối nitrat dễ tan trong amoniac lỏng, còn các muối sunfat , cacbonat thực tế không tan.

Do độ tan khác nhau của các muối nên có nhiều phản ứng trong nước và trong amoniac lỏng xảy ra trái ngược nhau, ví dụ :

- Trong nước lỏng, $AgNO_3$ tác dụng với $BaCl_2$ tạo ra AgBr khó tan và $Ba(NO_3)_2$:

$$2AgNO_3 + BaBr_2 = 2AgBr\downarrow + Ba(NO_3)_2$$

- Trong amoniac lỏng thì ngược lại :

$$2AgBr + Ba(NO_3)_2 = BaBr_2\downarrow + 2AgNO_3$$

○ Trong amoniac lỏng, các amoniaxit hoặc amonibazơ tác dụng với một số đơn chất :

$2K + 2NH_3$ lỏng $= 2KNH_2 + H_2\uparrow$

Tương tự : $2K + 2H_2O = 2KOH + H_2\uparrow$

$Mg + 2NH_4Cl + 4NH_3$ lỏng $= [Mg(NH_3)_6]Cl_2 + H_2\uparrow$

Tương tự : $Mg + 2OH_3Cl + 4H_2O = [Mg(OH_2)_6]Cl_2 + H_2\uparrow$

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEM.QUYNHON

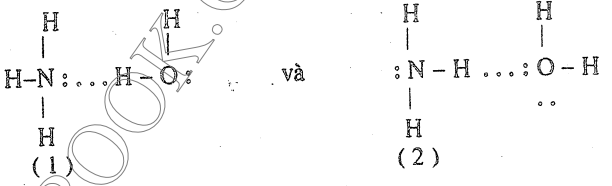
- Mặc dù có khả năng tụ hợp phân tử như H_2O do liên kết hidro, nhưng trong trường hợp NH_3 liên kết hidro yếu hơn , độ nhớt của amoniac thấp hơn so với độ nhớt của nước, tích số ion của amoniac rất bé $[NH_4^+][NH_2]^- = 2.10^{-33}$ nên thực tế amoniac lỏng không dẫn điện.
- Do độ tụ hợp mạnh các phân tử, amoniac lỏng có nhiệt hóa hơi lớn (23,43 kJ/mol) nên khi bay hơi sẽ hấp thụ nhiệt của môi trường xung quanh do đó được dùng trong các máy sinh hàn.
- Tan nhiều trong nước và phát nhiệt (33,5 kJ/mol) tan được trong etanol và một số ankol khác. Ở 0^0C một thể tích nước hấp thụ gần 1200 thể tích khí NH_3 còn ở 20^0C hấp thụ đến 700 thể tích khí NH_3 .

Bảng 65

Độ tan của NH_3 trong nước ở áp suất chuẩn

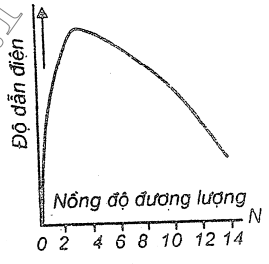
t^0C	Số gam NH_3 trong 1 gam H_2O	Thể tích V NH_3 trong 1V H_2O	t^0C	Số gam NH_3 trong 1 gam H_2O	Thể tích V NH_3 trong 1V H_2O
0	0,875	1176	16	0,582	775
4	0,792	1047	20	0,526	702
8	0,713	947	24	0,474	639
12	0,645	857	28	0,426	586

- Nguyên nhân chủ yếu của quá trình hòa tan là do sự hidrat hóa của NH_3 theo hai dạng :



Vì trong phân tử H_2O, hidro được phân cực dương hơn , mặt khác ái lực với proton của nitơ lại cao hơn so với oxi nên tương tác xảy ra theo hướng (1) là chủ yếu.

- Khác với amoniac lỏng, dung dịch amoniac có khả năng dẫn điện và dung dịch nồng độ 3N có độ dẫn điện cao nhất.



Hình 68. Độ dẫn điện của dung dịch amoniac

WWW.FREEBOOK.COM.VN

Tính chất hóa học của amoniac

Về mặt hóa học, amoniac là chất khá hoạt động, do có cặp electron tự do ở nguyên tử nitơ nên có khả năng tham gia các loại phản ứng :

- Phản ứng hóa hợp.
- Phản ứng thay thế.
- Phản ứng oxi hóa.

trong đó đặc trưng nhất là loại phản ứng hóa hợp.

◦ Khi tan trong nước, ***phân tử NH_3 hóa hợp với H_2O*** tạo ra dung dịch bazơ yếu theo sơ đồ :

$$NH_3\,(dd) + H_2O\,(l) \rightleftharpoons NH_4^+\,(dd) + OH^-$$

Vì chưa có bằng chứng thuyết phục xác định được trong dung dịch amoniac có tồn tại dạng phân tử NH_4OH hay không, nên biểu thức của hằng số phân ly viết dưới dạng :

$$K = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3 dd]} = 1{,}8.10^{-5}$$

Phụ chú 94. ◦ Người ta đã phát hiện được trong dung dịch amoniac có tồn tại các dạng hidrat bền như $2NH_3 . H_2O$ ($T_{nc} = -78{,}8^0C$) ; $NH_3 . H_2O$ ($T_{nc} = -79^0C$) ; $NH_3 . 2H_2O$ ($T_{nc} = -98^0C$) các hidrat đó tạo ra do phân tử NH_3 liên kết với phân tử H_2O bằng liên kết hidro.

◦ Hằng số phân ly của amoniac trong dung dịch nước thay đổi theo nhiệt độ :

t^0C =	0	10	15	20	25	30	40	50
$K . 10^5$ =	1,37	1,57	1,65	1,41	1,77	1,82	1,86	1,89

◦ Hằng số phân ly dạng axit của ion NH_4^+ theo sơ đồ :

$$NH_4^+ \rightleftharpoons NH_3 + H^+$$

là rất bé : 8.10^{-11} (ở 0^0C) ; 6.10^{-10} (ở 25^0C) ; 3.10^{-9} (ở 50^0C) .

◦ Khi thêm các axit như HCl, HNO_3, H_2SO_4 ...vào dung dịch amoniac, ***phân tử NH_3 hóa hợp với phân tử axit*** tạo thành ***muối amoni*** :

$$(NH_3 . H_2O) + HNO_3 = NH_4NO_3 + H_2O$$

Muối amoni cũng được tạo ra khi cho NH_3 phản ứng trực tiếp với các axit và thường phát ra nhiệt lượng lớn, chẳng hạn :

$$NH_3 \text{ khí} + HCl \text{ khí} = NH_4Cl \quad (\text{khói trắng}) \qquad \Delta H = -175{,}7 \text{ kJ/mol}$$

khói trắng thu được là do tập hợp các hạt nhỏ NH_4Cl.

◦ *Phân tử NH_3 hóa hợp với muối* của nhiều kim loại tạo ra ***hợp chất amoniacat*** tương tự các hidrat, chẳng hạn

$$CaCl_2 . 8NH_3 \; ; \; CuSO_4 . 4NH_3 \; ; \; ZnCl_2 . 4NH_3 \; ; \; AlCl_3 . 6NH_3 .$$

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEM.QUYNHON

◎ *Phản ứng thế* các nguyên tử hidro trong phân tử NH_3 bằng các nguyên tử kim loại hoạt động xảy ra ở nhiệt độ cao tạo thành *hợp chất amidua* (có chứa nhóm amino NH_2^-); *hợp chất imidua* (chứa nhóm imino NH^{2-}) hoặc *hợp chất nitrua* (chứa ion nitrua N^{3-}). Chẳng hạn khi nung nóng Na ở 350°C trong hơi NH_3 tạo ra $NaNH_2$:

$$2Na + 2NH_3 = 2NaNH_2 + H_2\uparrow$$

(Natri amidua hay *sodamid*)

$$2K + 2NH_3 = 2KNH_2 + H_2\uparrow$$

(Kali amidua hay *potasamid*)

- Khi nung nóng nhôm hoặc magie trong khí amoniac tạo ra hợp chất nitrua :

$$2Al + 2NH_3 = 2AlN + 3H_2\uparrow$$

$$3Mg + 2NH_3 = Mg_3N_2 + 3H_2\uparrow$$

- Với canxi lại tạo ra canxi hidrua và N_2 :

$$3Ca + 2NH_3 = 3CaH_2 + N_2\uparrow$$

Phụ chú 95.

◎ Các amidua và nitrua đều bị nước và axit phân hủy :

$$NaNH_2 + H_2O = NH_3\uparrow + NaOH$$

$$Mg_3N_2 + 8HCl = 3MgCl_2 + 2NH_4Cl$$

◎ Chỉ có amidua các kim loại hoạt động mạnh nhất mới bền với nhiệt, amidua các kim loại còn lại đều dễ bị nhiệt phân hủy. Chẳng hạn $NaNH_2$ (Tnc = 206°C) chỉ bị phân hủy ở 500°C, nhưng $Cr(NH_2)_3$ ngay ở 100°C đã bắt đầu tách ra amoniac .

◎ Ngoài ra người ta đã biết các sản phẩm thế nguyên tử hidro trong phân tử NH_3 bằng nguyên tử halogen, ví dụ nitơ triclorua NCl_3 được tạo ra khi cho Cl_2 tác dụng với dung dịch NH_4Cl đậm đặc :

$$NH_4Cl + 3Cl_2 = NCl_3 + 4HCl$$

NCl_3 là chất lỏng, nhớt màu vàng bị nhiệt phân hủy và dễ gây nổ :

$$NCl_3 = N_2 + 3Cl_2 \qquad \Delta H = -460.2\ kJ/mol$$

◎ Bên cạnh các loại phản ứng trên, amoniac còn tác dụng với nhiều chất oxi hóa để *thể hiện tính khử* , đặc biệt là khi đun nóng.

- Khi đốt cháy NH_3 trong oxi tạo ra N_2 với ngọn lửa màu hoa đào (nếu đốt trong ống thạch anh) nhưng thường có ngọn lửa màu vàng do đốt trong ống thủy tinh thường :

$$4NH_3 + 3O_2 = 2N_2 + 6H_2O$$

- Nếu cho hỗn hợp gồm NH_3 và không khí qua chất xúc tác platin nung nóng ở 800-900°C tạo ra nitơ oxit :

$$4NH_3 + 5O_2 = 4NO + 6H_2O$$

- Cl_2, Br_2 tác dụng với NH_3 dư tạo ra N_2 , nhưng với Cl_2 dư tạo ra NCl_3 :

$$8NH_3\ dư + 3Cl_2 = N_2 + 6NH_4Cl$$

$$NH_3 + 3Cl_2\ dư = NCl_3 + 3HCl$$

WWW.DAYKEM.QUYNHON

- Amoniac khử một số oxit kim loại khi nung nóng :

$$3CuO + 2NH_3 = 3Cu + N_2 + 3H_2O$$

$$3PbO + 2NH_3 = 3Pb + N_2 + 3H_2O$$

- Amoniac là hợp chất bền , nhưng khi nung nóng *bị phân hủy*, nhiệt độ phân hủy phụ thuộc vào áp suất, ở 1 atm phân hủy hoàn toàn ở 500^0C, ở 30 atm phân hủy ở 700^0C :

$$2NH_3 \rightleftharpoons N_2 + 3H_2$$

Phương pháp điều chế amoniac

- Trong *phòng thí nghiệm*, amoniac được điều chế bằng các cách sau :

- Đun nóng dung dịch amoniac (dung dịch amoniac thị trường thường có nồng độ khoảng 25% và khối lượng riêng 0,91g/ml).

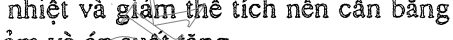
$$NH_3 . H_2O \text{ (dung dịch)} = NH_3\uparrow + H_2O$$

- Cho NH_4Cl (hoặc muối amoni khác) tác dụng với dung dịch bão hòa KOH (hoặc với vôi bột) :

$$2NH_4Cl + Ca(OH)_2 = 2NH_3\uparrow + CaCl_2 + 2H_2O$$

Khí thoát ra có thể làm khô bằng cách cho qua bình đựng KOH rắn hoặc CaO mới nung, không dùng H_2SO_4 đặc hoặc $CaCl_2$ khan vì những chất này đều phản ứng với NH_3 .

- Trong *công nghiệp* amoniac được điều chế bằng *phương pháp tổng hợp* từ N_2 và H_2 theo phương trình :



$$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3 \qquad \Delta H = -46,2 \text{ kJ/mol}$$

- Là phản ứng tỏa nhiệt và giảm thể tích nên cân bằng phản ứng tổng hợp chuyển về phía phải khi nhiệt độ giảm và áp suất tăng.
- Từ bảng 66 và hình 69a, 69b cho thấy nhiệt độ càng thấp và áp suất càng cao thì hiệu suất tổng hợp càng lớn. Tuy nhiên, nhiệt độ càng thấp vận tốc phản ứng càng bé, áp suất càng cao thiết bị càng khó. Vì vậy, trong thực tế để có một hiệu suất phản ứng tổng hợp chấp nhận được, với một giá thành hợp lý, người ta đã chọn các điều kiện tối ưu sau :
  - a/ Tỉ lệ số mol (hoặc thể tích) chất phản ứng $N_2 : H_2 = 1 : 3$.
  - b/ Nhiệt độ trong khoảng $350\text{-}600^0C$.
  - c/ Ap suất trong khoảng 150-450 atm .
  - d/ Chất xúc tác là Fe được hoạt hóa bằng hỗn hợp $Al_2O_3 + K_2O$.
- Trong điều kiện thích hợp như trên, hiệu suất tổng hợp đạt khoảng 25%.
- Nguyên liệu dùng để tổng hợp là N_2 thu được bằng phương pháp chưng phân đoạn không khí lỏng và H_2 tách được từ hỗn hợp khí lò than hoặc từ khí thiên nhiên.

Phụ chú 96. 1/ - Dưới đây dẫn ra những số liệu thu được tương quan giữa hiệu suất phản ứng với nhiệtn độ và áp suất trong qúa trình tổng hợp khi tỷ lệ $N_2 : H_2 = 1 : 3$ (bảng 66).

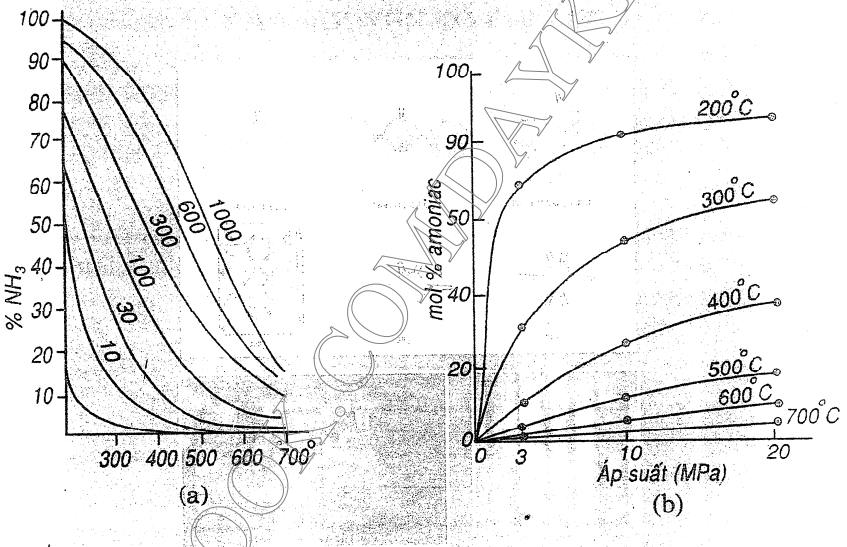
WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEM.QUYNHON

Bảng 66

Thành phần % số mol NH_3 trong hỗn hợp

Áp suất (atm)	Thành phần % số mol NH_3 ở nhiệt độ (^0C)					
	200	300	400	500	600	700
1	15,3	2,18	0,44	0,13	0,05	0,02
30	67,6	31,8	10,7	3,62	1,43	0,66
100	80,6	51,2	25,1	10,4	4,5	2,1
200	85,3	62,8	36,3	17,6	8,2	4,1

• Từ bảng 66 được thể hiện trên hình 69a, 69b sau đây:



Hình 69 a, b. **Sự phụ thuộc % số mol NH_3 vào nhiệt độ và áp suất trong** cân bằng tổng hợp **amoniac.** (Tỉ lệ số mol $N_2 : H_2 = 1 : 3$)

2/ ◦ Từ hình 69b cũng cho thấy phản ứng tiến hành thuận lợi ở nhiệt độ tương đối thấp và ở áp suất cao. Tuy nhiên ở ngay 700°C vận tốc phản ứng cũng rất thấp (do cân bằng thiết lập chậm), ở nhiệt độ cao cân bằng thiết lập nhanh hơn nhưng lượng NH_3 tạo thành cũng rất ít, vì mặc dù chóng đạt đến trạng thái cân bằng hơn nhưng đồng thời cân bằng lại chuyển dịch về phía trái. Đó là lý do dùng chất xúc tác như đã nêu trên để cho cân bằng chóng được thiết lập đồng thời hạn chế sự chuyển dịch của cân bằng.

◦ Trên hình 69b: trục hoành ghi áp suất theo đơn vị Pascal (Pa); MPa = 10^6Pa (1atm = 101,325Pa).

WWW.LACBOOK.COM DAYKEM.QUYNHON

3/ ◦ Khí lò ga và khí lò than (xem phụ chú 123) là nguồn quan trọng để sản xuất hỗn hợp $N_2 + H_2$ dùng trong tổng hợp amoniac. Nhưng các hỗn hợp khí đó còn lẫn nhiều tạp khí khác như H_2S, CO, CO_2, hơi nước, O_2 và bụi đều có khả năng đầu độc chất xúc tác, nên hỗn hợp khí gồm $N_2 + H_2$ trước khi đưa vào tháp tổng hợp NH_3 phải được làm sạch.

◦ Để làm sạch các tạp khí người ta cho hỗn hợp khí cùng với hơi H_2O qua chất xúc tác nung nóng ở 500^0C có Fe_2O_3 xúc tác, CO sẽ tác dụng với hơi H_2O :

$$CO + H_2O \rightleftharpoons H_2 + CO_2$$

cân bằng chuyển dịch mạnh về phía phải.

Khí CO_2 được loại ra khỏi hỗn hợp bằng cách rữa hỗn hợp với nước dưới áp suất; một ít khí CO còn dư được rửa bằng dung dịch muối Cu(I) trong amoniac :

$$CuCl + CO + 2H_2O = [CuCl(CO)].2H_2O$$

Còn lại N_2 và H_2 gần như tinh khiết, điều chỉnh một cách thích hợp hỗn hợp khí lò ga và khí lò than có thể thu được hỗn hợp khí N_2 và H_2 theo tỷ lệ thể tích cần thiết cho quá trình tổng hợp NH_3 .

◦ Tuy nhiên ngày nay với kỹ thuật tạo áp suất cao, đặc biệt ở trên 2000^0C, amoniac dễ dàng được tổng hợp từ nitơ và hidro mà không cần chất xúc tác, với điều kiện áp suất cao như thế, các tạp chất khí không còn ảnh hưởng đến quá trình tổng hợp , thực tế ở 850^0C và 45000 atm hiệu suất tổng hợp đạt đến 97%.

4/ Ngoài phương pháp hiện đại nêu trên, ***phương pháp xianamit*** để điều chế amoniac cũng có giá trị khá lớn trong công nghiệp. Cơ sở của phương pháp này là cho nước tác dụng với canxi xianamit $CaCN_2$ (Ca=N–C ≡N). Do phản ứng phát nhiệt nên chỉ cần đun nóng ban đầu sau đó phản ứng tự diễn biến .

$$CaCN_2 + 3H_2O \xrightarrow{>100^0C} CaCO_3 + 2NH_3\uparrow \qquad \Delta H = -44,2 \text{ kJ/mol}$$

Canxi xianamit được điều chế khi nung CaC_2 trong khí N_2 :

$$CaO + 3C \xrightarrow{\text{lò điện}} CaC_2 + CO\uparrow$$

$$CaC_2 + N_2 \xrightarrow{800^0C} CaCN_2 + C \qquad \Delta H = -29,3 \text{ kJ/mol}$$

Muối amoni

Sản phẩm của phản ứng khi cho amoniac tác dụng với axit là muối amoni. Trong thành phần muối amoni có chứa ion NH_4^+ và phần còn lại là gốc axit . Ví dụ :

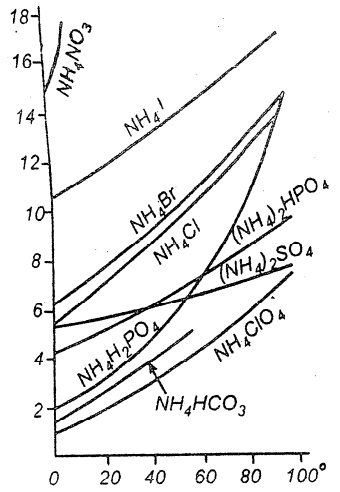
NH_4Cl , $(NH_4)_2SO_4$, NH_4HCO_3 , NH_4NO_3 ...

◦ Bán kính ion NH_4^+ tương đương bán kính một số ion kim loại kiềm (K^+ và Rb^+):

Ion	NH_4^+	Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+
Bán kính (Å)	1,43	(0,78)	(0,98)	1,33	1,49	(1,65)

do đó muối amoni có nhiều tính chất giống với muối kim loại kiềm như dạng tinh thể, độ hòa tan ...

WWW.LACEBOOK.COM/DAYKEM.QUYNHON



Hình 70. So sánh độ tan một số muối amoni (mol / lít H_2O)

- Cũng như các ion kim loại kiềm, ion NH_4^+ không màu nên các muối amoni đều không màu (nếu anion trong muối không màu) và đều dễ tan trong nước (hình 70).
- Các muối amoni khác với muối kim loại kiềm ở những điểm như sau :

1/ Trong dung dịch nước ion NH_4^+ bị thủy phân tạo ra môi trường axit :

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$$

2/ Các muối amoni bị dung dịch kiềm mạnh phân hủy :

$$2NH_4Cl + Ba(OH)_2 = 2NH_3\uparrow + BaCl_2 + 2H_2O$$

Phụ chú 97. Hằng số thủy phân của phản ứng :

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+ \quad K = 5,5.10^{-10}$$

cũng được coi là hằng số axit của cation NH_4^+, còn toàn bộ hệ được coi là cân bằng axit – bazơ :

$$\underset{\text{axit}}{NH_4^+} + H_2O \rightleftharpoons \underset{\text{bazơ}}{NH_3} + \underset{\text{bazơ}}{H_3O^+} \quad \text{(axit)}$$

3/ Các muối amoni dễ bị nhiệt phân hủy. Sự nhiệt phân đó tuân theo một số quy tắc sau:

- Ban đầu muối bị nhiệt phân tạo ra NH_3 và axit tương ứng.
- Nếu axit có tính oxi hóa sẽ oxi hóa NH_3 (chất khử khi nóng) tạo ra N_2 hoặc oxit của nitơ.
- Nếu axit không có tính oxi hóa nhưng không bay hơi thì tạo ra NH_3 và axit.
- Nếu axit không có tính oxi hóa nhưng bay hơi thì sau khi phân hủy, NH_3 và axit lại phản ứng với nhau khi làm nguội.

- Dưới đây là kết quả nhiệt phân một số muối amoni :

- *Amoni cacbonat $(NH_4)_2CO_3$* : ở nhiệt độ thường bị phân hủy thành amoni hidro cacbonat và amoni cacbamat (muối của axit cacbamic) và NH_3 :

$$2(NH_4)_2CO_3 = NH_4HCO_3 + O{=}C\begin{matrix}NH_2\\ \diagup\\ \diagdown\\ ONH_4\end{matrix} + NH_3\uparrow + H_2O$$

Trong dung dịch , khi đun nóng đến 70°C phân hủy thành CO_2 và NH_3 ; còn muối khô bị phân hủy ở 60°C theo phương trình :

$$(NH_4)_2CO_3 \overset{60^0C}{=} 2NH_3\uparrow + CO_2\uparrow + H_2O$$

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEMQUYNHON

- *Amoni hidro cacbonat* NH_4HCO_3: ở nhiệt độ thường đã bị phân hủy, nhưng ở nhiệt độ 50^0C phân hủy nhanh chóng hơn:

$$NH_4HCO_3 = NH_3\uparrow + CO_2\uparrow + H_2O$$

- *Amoni clorua NH_4Cl:* phân hủy ở 338^0C ($T_{nc} = 400^0C$) gây ra hiện tượng thăng hoa giả:

$$NH_4Cl = NH_3\uparrow + HCl\uparrow$$

tạo ra khói trắng dày đặc gồm những hạt NH_4Cl có kích thước rất nhỏ tạo ra do sự tái hợp của NH_3 và HCl.

Các amoni halogennua khác cũng gây ra hiện tượng thăng hoa giả như trên, nhưng khả năng nhiệt phân khó hơn, vì độ bền nhiệt tăng do muối amoni càng bền khi axit càng mạnh:

$$NH_4F \quad NH_4Cl \quad NH_4Br \quad NH_4I$$

độ bền nhiệt tăng ↗

- *Amoni photphat $(NH_4)_3PO_4$:* để lâu ngoài không khí hoặc nung nóng đều mất dần amoniac và tùy theo nhiệt độ mà tạo ra các axit khác nhau:

$$(NH_4)_3PO_4 = H_3PO_4 + 3NH_3\uparrow$$

$$\downarrow 260^\circ C$$

$$H_4P_2O_7 + H_2O\uparrow \quad \text{(Axit diphotphoric)}$$

$$\downarrow 30^\circ C$$

$$(HPO_3)_n + H_2O \quad \text{(Axit metaphotphoric)}$$

$$2(MgNH_4PO_4.6H_2O) = Mg_2P_2O_7 + 2NH_3\uparrow + 13H_2O$$

(Magie diphotphat)

- *Amoni cromat $(NH_4)_2CrO_4$:* Khi phân hủy nhanh bị bốc cháy:

$$2(NH_4)_2CrO_4 = Cr_2O_3 + N_2\uparrow + 2NH_3\uparrow + 5H_2O\uparrow$$

Để lâu ngoài không khí hoặc phơi khô mất một phần NH_3 và chuyển thành amoni dicromat:

$$2(NH_4)_2CrO_4 = (NH_4)_2Cr_2O_7 + 2NH_3\uparrow + H_2O\uparrow$$

- *Amoni dicromat $(NH_4)_2Cr_2O_7$:* khi nung đến 160^0C bị phân tích và tự bốc cháy:

$$(NH_4)_2Cr_2O_7 = Cr_2O_3 + N_2\uparrow + 4H_2O\uparrow$$

- *Amoni nitrat NH_4NO_3:* khi nung từ từ đến 190^0C bị phân hủy, nếu đun nóng nhanh có thể gây nổ tạo ra N_2O và H_2O:

$$NH_4NO_3 = N_2O\uparrow + H_2O\uparrow$$

- *Amoni nitrit NH_4NO_2:* khi để lâu, nhất là ở chỗ ẩm, muối dần dần bị phân hủy thành N_2 Dung dịch đậm đặc bị phân hủy khá nhanh, nhất là ở nhiệt độ trên 30^0C. Nếu muối khô sẽ nổ mạnh ở $60\text{-}70^0C$:

$$NH_4NO_2 = N_2\uparrow + 2H_2O\uparrow$$

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEM.QUYNHON

- *Amoni peclorat* NH_4ClO_4 bắt đầu bị phân hủy ở 210°C :

$$2NH_4ClO_4 = N_2\uparrow + Cl_2\uparrow + 2O_2\uparrow + 4H_2O\uparrow$$

- *Amoni pesunphat* $(NH_4)_2S_2O_8$: muối khô không bị phân hủy ở nhiệt độ thường nhưng bị ẩm sẽ phân hủy tạo ra oxi và ozon :

$$5(NH_4)_2S_2O_8 + 10\,H_2O = 10NH_4HSO_4 + 5H_2O_2$$

$$5H_2O_2 = O_2\uparrow + O_3\uparrow + 5H_2O$$

- *Amoni sunphat* $(NH_4)_2SO_4$: sản phẩm của quá trình nhiệt phân là SO_2 và N_2 (xem tiếp mục 6.10.(5) trang 198).

Ứng dụng của NH_3 và muối amoni

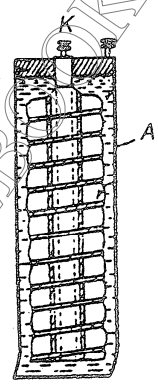
- Lượng lớn NH_3 điều chế trong công nghiệp được dùng để sản xuất HNO_3 và phân đạm , được nạp vào bộ phận gây lạnh trong bình làm lạnh.
- Dung dịchn amoniac loãng 10% được dùng trong y khoa và được dùng chế thuốc tẩy vết bẩn trên quần áo.
- Amoni clorua được dùng để chế tạo pin khô và cũng được dùng để đánh sạch oxit kim loại trước khi hàn :

$$4CuO + 2NH_4Cl = 3Cu + CuCl_2 + N_2\uparrow + 4H_2O$$

- Amoni nitrat dùng làm phân bón, là loại phân tốt nhất trong các loại phân đạm. Cũng được dùng chế tạo các hỗn hợp nổ.
- Amoni hidro cacbonat dùng làm chất gây xốp trong công nghiệp sản xuất bánh kẹo

Phụ chú 98

- Dung dịch amoniac 10% được dùng để bôi vào da khi bị côn trùng đốt. Khi bị ngất có thể ngửi mùi amoniac (dung dịch 10%) con người có thể tỉnh lại, hoặc khi quá mệt nhọc con người có thể trở nên khoan khoái.



Hình 71. Sơ đồ cấu tạo pin khô

- Do sự tăng thể tích khi phân hủy NH_4NO_3 theo phương trình :

$$2NH_4NO_3 = 2N_2\uparrow + O_2\uparrow + 4H_2O\uparrow$$

nên amoni nitrat được dùng trong các hỗn hợp nổ.

- Pin khô có dạng hình trụ vỏ ngoài bằng Zn làm anot A, và thỏi than đặt giữa hình trụ làm catot K. Xung quanh thỏi than là hỗn hợp gồm than chì và MnO_2 đựng trong túi vải cột chặt. Khoảng giữa túi vải và vỏ kẽm là hỗn hợp bột nhão gồm hồ gạo và NH_4Cl.

Khi pin hoạt động (nối hai điện cực) sẽ có dòng điện qua dây dẫn do các quá trình sau :

Ở anot xảy ra quá trình oxi hóa :

$$Zn - 2e = Zn^{2+}$$

Ở catot xảy ra quá trình khử :

$$2NH_4^+ + 2MnO_2 + 2e = Mn_2O_3 + 2NH_3 + H_2O$$

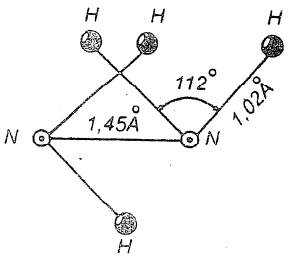
WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEM.QUYNHON

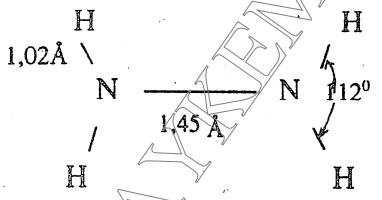
(2) *Hidrazin N_2H_4*

Hidrazin là một sản phẩm quan trọng trong quá trình oxi hóa không hoàn toàn amoniac :

$$2NH_3 + [O] \rightarrow N_2H_4 + H_2O \qquad (1)$$

Từ (1) cho thấy dưới tác dụng của chất oxi hóa mỗi phân tử NH_3 mất một nguyên tử H và các gốc NH_2 còn lại liên kết với nhau tạo thành N_2H_4 có cấu tạo như hình 72 :





Hình 72. Sơ đồ cấu tạo phân tử N_2H_4

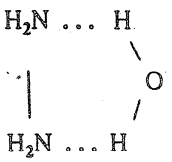
Là chất lỏng không màu , bốc khói mạnh trong không khí , hóa rắn ở 2^0C và sôi ở nhiệt độ 114^0C . Rất độc !

Do cấu tạo không gian không đối xứng (giống như H_2O_2) nên phân tử có cực tính lớn , vì vậy là dung môi ion hóa tốt , có khả năng tự ion hóa :

$$H_4N_2 \ldots N_2H_4 \rightleftharpoons \left[\begin{array}{c} H \\ | \\ H-N-N-H \\ | \\ H \end{array}\right]^+ + \left[\begin{array}{c} H \\ | \\ H-N-N: \\ | \\ H \end{array}\right]^-$$

$(N_2H_5^+)$ (ion hidrazoni) $\qquad$ $(N_2H_3^-)$ (ion hidrazua)

Cũng như amoniac, nhờ tạo ra liên kết hidro nên hidrazin có ***khả năng trùng hợp*** giữa các phân tử, tan nhiều trong nước và trong rượu theo bất kỳ tỉ lệ nào, với nước tạo ra dạng monohidrat $N_2H_4 . H_2O$



Hidrazin monohidrat là chất lỏng không màu, nóng chảy ở -52^0C, sôi ở 120^0C, là *một bazơ yếu.*

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEM.QUYNHON

- Trong dung dịch nước là bazơ 2 nấc và yếu hơn amoniac :

$$N_2H_4 + H_2O \rightleftharpoons N_2H_5^+ + OH^- \quad K = 8{,}5.10^{-7}$$

$$N_2H_5^+ + H_2O \rightleftharpoons N_2H_6^{2+} + OH^- \quad K = 8{,}9.10^{-16}$$

Do tạo ra hai dạng ion nên khi tác dụng với axit, hidrazin tạo ra hai loại muối có chứa ion $N_2H_5^+$ và ion $N_2H_6^{2+}$:

$$N_2H_4 + HCl = N_2H_5Cl \quad (\text{hidrazin clorua})$$

(hoặc viết ở dạng $N_2H_4.HCl$)

$$N_2H_4 + 2HCl = N_2H_6Cl_2 \quad (\text{hidrazin diclorua})$$

(hoặc viết ở dạng $N_2H_4.2HCl$)

hoặc các muối khác như hidrazin sunfat $N_2H_6SO_4$ ($N_2H_4.H_2SO_4$); hidrazin nitrat $N_2H_5NO_3(N_2H_4.NO_3)$ ...

- Giống như amoniac, hidrazin cũng hòa tan được nhiều kim loại hoạt động mạnh giải phóng H_2 :

$$2N_2H_4 + 2Na = 2N_2H_3Na + H_2\uparrow$$

- Cũng giống amoniac , hidrazin bị phân hủy ở 350^0C tạo ra nitơ và amoniac :

$$3N_2H_4 = N_2 + 4NH_3$$

- Hidrazin và các dẫn xuất của hidrazin đều có *tính khử mạnh* :
  - Trong không khí, hidrazin cháy cho ngọn lửa màu tím, phát nhiệt mạnh :

$$N_2H_4 + O_2 = N_2 + 2H_2O$$

  - Bị $KMnO_4$ oxi hóa :

$$4KMnO_4 + 5N_2H_4 + 6H_2SO_4 = 5N_2\uparrow + 4MnSO_4 + 2K_2SO_4 + 16H_2O$$

  - Khử được muối của một số kim loại tạo ra kim loại :

$$N_2H_4 + 4AgNO_3 = 4Ag + N_2\uparrow + 4HNO_3$$

$$N_2H_4 + 2HgCl_2 = 2Hg + N_2\uparrow + 4HCl$$

- Hidrazin hầu như không thể hiện tính oxi hóa, nhưng khi tác dụng với chất khử mạnh như hidro mới sinh, Zn, Sn^{2+} tạo thành NH_3 :

$$N_2H_4 + 2\underline{H}\,(\text{mới sinh}) \xrightarrow{Zn + HCl} 2NH_3$$

$$N_2H_4 + HSnO_2^- + OH^- + 3H_2O = [Sn(OH)_6]^{2-} + 2NH_3\uparrow$$

$$N_2H_4 + Zn + 2OH^- = ZnO_2^{2-} + 2NH_3\uparrow$$

- Hidrazin được điều chế bằng cách cho natri hipoclorit tác dụng với amoniac có gelatin hoặc keo làm xúc tác :

$$NH_3 + NaOCl = NaOH + NH_2Cl \quad (\text{Cloramin})$$

$$NH_2Cl + NH_3 + NaOH = N_2H_4 + NaCl + H_2O$$

Tổng quát

$$2NH_3 + NaOCl = N_2H_4 + NaCl + H_2O$$

- Hidrazin được dùng trong tổng hợp hữu cơ, trong công nghiệp chế tạo chất dẻo, caosu ...

WWW.FACEBOOK.COM/TAILIEU.QUYHON

Phụ chú 99. Một số hợp chất khác được coi là dẫn xuất của amoniac là claramin (NH_2Cl) và hidroxylamin (NH_2OH).

1/ ◦ ***Cloramin*** được coi là sản phẩm thế một nguyên tử H trong phân tử NH_3 bằng một nguyên tử clo ; là chất lỏng, nhớt không màu, nhiệt độ nóng chảy -66^0C, tan nhiều trong nước, là một bazơ rất yếu :

$$NH_2Cl \ldots H_2O = NH_3Cl^+ + OH^- \qquad K = 1.10^{-15}$$

Trong dung dịch bị thủy phân theo sơ đồ :

$$NH_2Cl + H_2O \rightleftarrows NH_3\uparrow + HOCl$$

Vì vậy cloramin có ***tính oxi hóa*** .

◦ Trong y khoa một số dẫn xuất của cloramin được dùng để tẩy uế, tiêu hủy các chất độc nguy hiểm, chẳng hạn dẫn xuất muối natri của *p*-toluensunfocloramin :

$$CH_3\text{-}C_6H_4\text{-}SO_2\text{-}NHCl$$

tác dụng oxi hóa của chất này là khi tiếp xúc với nước tạo ra ion hypoclorit đóng vai trò oxi hóa chất bẩn :

$$(CH_3\text{-}C_6H_4\text{-}SO_2\text{-}NCl)^- + H_2O) \rightleftarrows CH_3\text{-}C_6H_4\text{-}SO_2\text{-}NH_2 + ClO^-$$

2/ ◦ ***Hidroxylamin*** cũng được coi là sản phẩm thế không hoàn toàn amoniac khi thay thế một nguyên tử H trong phân tử NH_3 bằng một nhóm OH. Là chất tinh thể không màu, nóng chảy ở 33^0C, độc. Được tạo ra khi điện phân dung dịch HNO_3 loãng với anôt bằng chì, do tác dụng khử HNO_3 bằng hidro mới sinh :

$$HNO_3 + 6\underline{H} = NH_2OH + 2H_2O$$

◦ Tan trong nước theo bất kỳ tỉ lệ nào tạo ra dung dịch kiềm yếu :

$$NH_2OH \ldots H_2O \rightleftarrows NH_3OH^+ + OH^- \qquad K = 2.10^{-8}$$

◦ Không những kết hợp với nước tạo thành hidrat hidroxylamin mà còn kết hợp với các axit tạo thành muối hidroxylamin (giống như NH_3 vì đều có cặp electron chưa tham gia liên kết ở nguyên tử N) :

$$NH_2OH + HOH = NH_2OH.H_2O \qquad \text{Hidrat hidroxylamin}$$

$$NH_2OH + HCl = \left[\begin{array}{c} H \\ | \\ HO\text{–}N\text{–}H \\ | \\ H \end{array}\right]^+ Cl^- \qquad (NH_2OH.HCl)$$

(Hidroxylamin clorua)

◦ Hidroxylamin đều thể hiện tính oxi hóa và tính khử (nhưng tính oxi hóa đặc trưng hơn tính khử) phụ thuộc vào môi trường :

– Trong môi trường kiềm thể hiện ***tính khử*** , có thể khử được I_2 thành I^- :

$$\overset{-1}{2NH_2OH} + \overset{0}{I_2} + 2KOH = \overset{0}{N_2} + \overset{-1}{2KI} + 4H_2O$$

– Trong môi trường axit thể hiện ***tính oxi hóa***, có thể oxi hóa được Fe^{2+} thành Fe^{3+}; ion SO_3^{2-} thành ion SO_4^{2-} :

$$\overset{-1}{2NH_2OH} + \overset{+2}{4FeSO_4} + 3H_2SO_4 = \overset{+3}{2Fe_2(SO_4)_3} + \overset{-3}{(NH_4)_2SO_4} + 2H_2O$$

WWW.FACEBOOK.COM/DAHEM.QUANHON

$$2NH_2OH + 2K_2SO_3 + H_2SO_4 = 2K_2SO_4 + (NH_4)_2SO_4$$

hoặc oxi hóa $Fe(OH)_2$ thành $Fe(OH)_3$ màu nâu :

$$\overset{+2}{2Fe(OH)_2} + \overset{-1}{NH_2OH} + H_2O = \overset{+3}{2Fe(OH)_3} + \overset{-3}{NH_3}$$

- Trong môi trường axit mạnh lại oxi hóa I^- thành I_2 :

$$\overset{-1}{2NH_2OH} + \overset{-1}{4KI} + 3H_2SO_4 = 2K_2SO_4 + \overset{-3}{(NH_4)_2SO_4} + \overset{0}{2I_2} + 2H_2O$$

- Là chất kém bền nhiệt , khi đun nóng (và ngay cả ở nhiệt độ thường) bị phân hủy thành NH_3 và N_2 hoặc N_2O theo cơ chế *tự oxi hóa – khử* :

$$3NH_2OH = NH_3\uparrow + N_2\uparrow + 3H_2O$$
$$4NH_2OH = 2NH_3\uparrow + N_2O\uparrow + 3H_2O$$

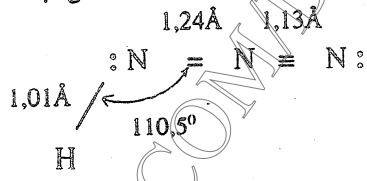
(3) *Axit hidrazoic HN_3*

Khi oxi hóa hidrazin bằng chất oxi hóa mạnh tạo ra axit hidrazoic theo phương trình :

$$3N_2H_4 + [O] = 2HN_3 + H_2O$$

- Là chất lỏng không màu, bốc khói trong không khí. Nhiệt độ nóng chảy – 80°C, nhiệt độ sôi 37°C. Rất độc !

Phân tử HN_3 có cấu tạo dạng :



- Tan trong nước theo bất kỳ tỉ lệ nào tạo ra *dung dịch axit yếu* :

$$HN_3 \rightleftharpoons H^+ + N_3^- \qquad K = 1,8.10^{-5}$$

- Khi đun nóng quá 300°C, hơi axit hidrazoic tự phân hủy và nổ mạnh theo phương trình :

$$2HN_3 = H_2\uparrow + 3N_2\uparrow \qquad \Delta H = -247\ kJ/mol$$

- Ngoài tính axit yếu , axit hidrazoic còn có *tính oxi hóa* với thế oxi hóa – khử chuẩn như sau :

$$HN_3 + 11H^+ + 8e \rightleftharpoons 3NH_4^+ \qquad E^0 = +0,69V$$

chẳng hạn oxi hóa HI tạo ra iot :

$$HN_3 + 8I^- + 11H^+ = 4I_2 + 3NH_4^+$$
$$2HN_3 + 16HI + 3H_2SO_4 \text{ loãng} = 8I_2 + 3(NH_4)_2SO_4$$

- Khi tác dụng với kim loại, ngoài sản phẩm là muối azit còn tạo ra N_2 hoặc NH_3 (ở dạng NH_4^+) nhưng không tạo ra H_2 như các axit khác mà giống như HNO_3, chẳng hạn :

$$HN_3 + 8Na + 11H^+ = 8Na^+ + 3NH_4^+$$

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEMQUYNHON

◎ So với HNO_3 thì axit hidrazoic có tính oxi hóa kém hơn, chẳng hạn khi tác dụng với kim loại HNO_3 tạo ra N_2O và H_2O, còn HN_3 chỉ tạo ra N_2 và NH_3 :

$$3Cu + 8HNO_3 = 3Cu(NO_3)_2 + 2NO\uparrow + 4H_2O$$

$$Cu + 3HN_3 = Cu(N_3)_2 + N_2\uparrow + NH_3\uparrow$$

◎ Cũng tương tự , hỗn hợp gồm (HN_3 + HCl) cũng có tính oxi hóa mạnh như hỗn hợp nước cường thủy (HNO_3 + HCl) đều hòa tan được các kim loại quý như Au, Pt vì đều tạo ra clo nguyên tử :

$$HNO_3 + 3HCl = 3\underline{Cl} + NO\uparrow + 2H_2O$$

$$HN_3 + 3HCl = 2\underline{Cl} + N_2\uparrow + NH_4Cl$$

◎ Bên cạnh tính oxi hóa, axit hidrazoic còn thể hiện ***tính khử*** – tuy không phải là chủ yếu – khi tác dụng với chất oxi hóa mạnh, ví dụ với axit nitrơ :

$$HN_3 + HNO_2 = N_2\uparrow + N_2O\uparrow + H_2O$$

◎ Muối của axit hidrazoic gọi là ***muối azit*** (phân tử có chứa ion N_3^-) thường không có màu.

- Azit của các kim loại hoạt động mạnh như NaN_3 , $Ca(N_3)_2$ ... có thể nóng chảy mà chưa bị phân hủy, nhưng khi đun nóng ở nhiệt độ cao hơn nhiệt độ nóng chảy mới bị phân hủy :

$$2NaN_3 \xrightarrow{300^0C} 2Na + 3N_2\uparrow$$

- Azit các kim loại nặng như AgN_3 , $Pb(N_3)_2$, $Hg_2(N_3)_2$ .... dễ dàng bị nổ khi va chạm, do đó trong thực tế người ta dùng chì azit làm chất gây nổ (mồi nổ).

◎ Axit hidrazoic được điều chế bằng phản ứng :

$$N_2H_4 + HNO_2 = HN_3 + 2H_2O$$

hoặc

$$2NaN_3 + H_2SO_4 = 2HN_3 + Na_2SO_4$$

◎ Natri azit được điều chế bằng phản ứng :

$$NaNH_2 + N_2O \xrightarrow{200^0C} NaN_3 + H_2O$$

7.8 . Các hợp chất với hidro của photpho, asen, antimon, bitmut

Ngoài nitơ, các nguyên tố còn lại của nhóm VA đều tạo ra các hợp chất với hidro tương tự NH_3 :

PH_3 (photphin) , AsH_3 (asin) , SbH_3 (stibin) , BiH_3 (bimutin).

P_2H_4 (diphotphin)

(1) Photphin PH_3

◎ Được điều chế bằng cách cho photpho trắng tác dụng với dung dịch kiềm đặc trong rượu hoặc thủy phân photphua kim loại :

$$P_4 + 3KOH + 3H_2O = PH_3\uparrow + 3KH_2PO_2$$

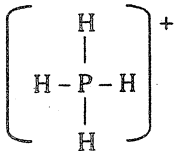
$$Mg_3P_2 + 6H_2O = 3Mg(OH)_2\downarrow + 2PH_3\uparrow$$

WWW.FACEBOOK.COM/DIA.LY.M.QUYNH

- Là chất khí không màu, mùi trứng thối, rất độc.. Hóa lỏng ở – 88°C, hóa rắn ở – 134°C. Không bền, nhưng không tự phân hủy ở nhiệt độ thường.
- Tan ít trong nước và không có hiện tượng tụ hợp phân tử như NH_3, khả năng cho cặp electron chưa tham gia liên kết ở nguyên tử P, kém hơn nhiều so với NH_3 và chỉ xảy ra khi tác dụng với axit mạnh như $HClO_4$, HCl, HI :

$$PH_3 + HClO_4 = PH_4ClO_4 \quad (\text{photphoni peclorat})$$

Tạo ra các hợp chất PH_4Cl, PH_4I ... đều là hợp chất tinh thể không màu và kém bền, có chứa ion photphoni PH_4^+ có cấu trúc tứ diện tương tự ion amoni NH_4^+.


(ion photphoni)

- Photphin và các dẫn xuất photphoni đều có *tính khử* :
  - PH_3 tự bốc cháy ở 150°C :

$$PH_3 + 2O_2 = H_3PO_4$$

  - Tác dụng với dung dịch muối của một số kim loại kém hoạt động như muối bạc, muối đồng ... giải phóng kim loại :

$$6\overset{+1}{Ag}NO_3 + \overset{-3}{P}H_3 + 3H_2O = 6\overset{0}{Ag} + H_3\overset{+3}{P}O_3 + 6HNO_3$$

$$3\overset{+2}{Cu}(NO_3)_2 + \overset{-3}{P}H_3 + 3H_2O = 3\overset{0}{Cu} + H_3\overset{+3}{P}O_3 + 6HNO_3$$

Phụ chú 100.

- Thực tế photpho trắng cũng phản ứng trực tiếp với hidro :

$$P_4 + 6H_2 \rightleftharpoons 4PH_3$$

phát nhiệt rất yếu, trên 300°C mới xảy ra rõ rệt, nhưng cân bằng hầu như chuyển hoàn toàn sang trái.

- Photphin tan trong nước với tỉ lệ khoảng 1 : 4 theo thể tích, nhưng trong dung môi hữu cơ có độ tan lớn hơn. Mặc dù trong môi trường nước cũng có dạng hidrat $PH_3.H_2O$ có thành phần ứng với công thức PH_4OH (photphoni hidroxit) nhưng trong dung dịch không thể hiện tính bazơ (môi trường trung tính).

- Muối photphoni kém bền nhiệt hơn so với muối amoni. Photphoni peclorat nổ rất mạnh khi đun nóng, các photphoni halogenua lại thăng hoa và phân hủy thành PH_3 và hidro halogenua tương tự muối amoni. Dưới đây là nhiệt độ phân hủy ở áp suất 1 atm :

NH_4Cl	NH_4Br	NH_4I
332°C	388°C	400°C
PH_4Cl	PH_4Br	PH_4I
–28°C	35°C	62°C

- Các photphoni halogenua đều là *những chất khử mạnh*, bị nước phân hủy thành photphin và hidro halogenua.

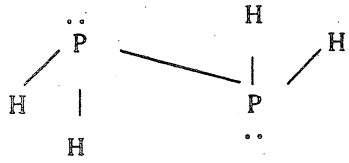
WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEM.QUYNHON

(2) *Diphotphin P_2H_4*

- Diphotphin được tạo ra cùng với photphin khi thủy phân Ca_3P_2 có lẫn Ca_2P_2 :

$$Ca_3P_2 + Ca_2P_2 + 10H_2O = 5Ca(OH)_2 + 2PH_3 + P_2H_4$$

- Là chất lỏng không màu, sôi ở 63^0C và hóa rắn ở -99^0C có cấu tạo phân tử tương tự hidrazin :



nhưng khác với hidrazin, diphotphin không phản ứng với axit để tạo thành muối.

- Khi đun nóng hoặc có ánh sáng, vật xốp ... tự phân hủy từ từ tạo thành photphin và photpho hidrua $P_{12}H_6$ rắn :

$$15P_2H_4 \xrightarrow{t^0C\,;\,as} 18PH_3 + P_{12}H_6 \text{ (màu vàng)}$$

- Diphotphin là chất có ***tính khử mạnh***, tự bốc cháy ở ngay nhiệt độ thường.

(3) *Asin , stibin , bitmutin*

- Được tạo ra khi cho asenua, antimonua, bitmutua tác dụng với axit loãng :

$$Mg_3X_2 + 6HCl = 3MgCl_2 + 2XH_3 \qquad \text{(X là As , Sb , Bi)}$$

hoặc dùng hidro mới sinh khử những hợp chất dễ tan, ví dụ :

$$As_2O_3 + 12\underline{H} \xrightarrow{Zn + HCl} 2AsH_3\uparrow + 3H_2O$$

hoặc viết ở dạng :

$$As_2O_3 + 6Zn + 12HCl = 2AsH_3 + 6ZnCl_2 + 3H_2O$$

- Ở điều kiện thường đều là những chất khí không màu, AsH_3 có mùi tỏi, SbH_3 có mùi trứng thối, tất cả đều rất độc !
- Đều là hợp chất kém bền nhiệt, AsH_3 phân hủy rõ rệt ở 300^0C, kém bền nhất là BiH_3 , phân hủy ngay khi mới tạo thành (vì vậy ít được nghiên cứu).
- Cũng như photphin, asin và stibin đều là những chất có ***tính khử mạnh*** :
  - Để ngoài không khí tự bốc cháy tạo thành H_2O và oxit tương ứng :

$$2XH_3 + 3O_2 = X_2O_3 + 3H_2O$$

  - Khử được muối của nhiều kim loại kém hoạt động như muối bạc, muối đồng tạo thành kim loại :

$$6\overset{+1}{Ag}NO_3 \text{ loãng} + \overset{-3}{As}H_3 + 3H_2O = 6\overset{0}{Ag} + 6HNO_3 + H_3\overset{+3}{As}O_3$$

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEM.QUYNHON

Phụ chú 101. ◦ Phản ứng phân hủy AsH_3 thành nguyên tố là phản ứng khá nhạy nên trong pháp y được dùng để xác nhận sự ngộ độc asen, bằng cách:

Cho chất cần kiểm nghiệm tác dụng với Zn và HCl (các chất này đều không chứa tạp chất asen), sau đó cho khí tạo thành qua ống thủy tinh đun nóng, nếu phía trong ống thủy tinh (chỗ đun nóng) có lớp asen bám vào có vẻ "sáng gương" màu đen, chứng tỏ trong phẩm vật kiểm nghiệm có chứa hợp chất asen.

◦ Antimon cũng có khả năng tạo "gương" như asen, nhưng asen tan được trong nước Giaven còn antimon không có khả năng đó.

Khi cho asin tác dụng với dung dịch $AgNO_3$ đậm đặc tạo ra hợp chất kép màu vàng:

$$AsH_3 + 6AgNO_3 = Ag_3As3AgNO_3 + 3HNO_3$$

(màu vàng)

người ta cũng lợi dụng phản ứng này để nhận biết asen. Hợp chất này bị nước phân hủy tạo thành H_3AsO_3 và kết tủa Ag màu đen:

$$Ag_3As.3AgNO_3 + 3H_2O = H_3AsO_3 + 6Ag\downarrow + 3HNO_3$$

◦ AsH_3 là một trong những chất vô cơ rất độc, cũng tạo ra khi điều chế một lượng lớn khí H_2 bằng cách cho Zn hoặc Fe tác dụng với axit vì trong kẽm hoặc sắt đều có tạp chất chứa asen.

Tóm tắt

◦ Một số tính chất quan trọng của hợp chất XH_3:

Bảng 67

Một số tính chất của các hợp chất NH_3, PH_3, AsH_3, SbH_3, BiH_3

Hợp chất	NH_3	PH_3	AsH_3	SbH_3	BiH_3
Năng lượng liên kết X-H (kJ/mol)	380	323	281	256	–
Góc hóa trị ∠(HXH)	107^0	$93,5^0$	92^0	91^0	–
Độ dài liên kết d (X ↔ H)(Å)	1,01	1,42	1,52	1,70	-
Nhiệt độ nóng chảy (^{0}C)	–33,4	–88	–58,5	–17,0	+22
Nhiệt độ sôi (^{0}C)	–77,7	–134	–111,2	–88,5	–
Nhiệt độ nóng chảy (kJ/mol)	21,64	16,02	18,16	21,25	–
Điểm tới hạn (^{0}C)	132,5	52,0	–	–	–
Nhiệt độ tạo thành ΔH (kJ/mol)	–26,19	–9,6	+67	+147	–

◦ Góc hóa trị giảm dần đến gần 90^0 cho thấy khả năng lai hóa sp^3 giảm dần từ N đến Bi, trong phân tử NH_3 góc hóa trị gần với góc ở tâm của hình bốn mặt ($109^028'$) nghĩa là liên kết N–H tạo ra bởi các đám mây lai hóa sp^3, còn trong phân tử SbH_3 electron s của nguyên tử Sb hầu như không tham gia vào sự lai hóa sp^3, do đó liên kết Sb–H được tạo ra chủ yếu là do các obitan p.

◦ Khả năng "cho" cặp electron chưa tham gia liên kết ở nguyên tử X trong phân tử XH_3 giảm dần từ NH_3 đến SbH_3, tức là khả năng tạo ra ion XH_4^+ giảm dần, chẳng hạn ion

amoni NH_4^+ hoàn toàn bền, ion AsH_4^+ chỉ phát hiện ở nhiệt độ thấp; còn ion SbH_4^+ và BiH_4^+ hoàn toàn không tạo ra :

NH_3 PH_3 AsH_3 SbH_3

→ khả năng tạo ion XH_4^+ giảm ↓

- Từ NH_3 đến SbH_3 tính khử tăng nhanh , trong khi NH_3 là chất khử khi nóng, không thể khử được ion kim loại trong dung dịch thì các hợp chất PH_3 , AsH_3 , SbH_3 đều là những chất khử mạnh, dễ bốc cháy và khử được một số ion kim loại kém hoạt động trong dung dịch nước tạo ra kim loại :

NH_3 PH_3 AsH_3 SbH_3

→ Tính khử tăng ↗

7.9. Các oxit của nitơ

Nitơ tạo ra một số oxit trong đó các oxit bền gồm :

N_2O	NO	N_2O_3	NO_2	N_2O_5
Dinitơ oxit	Nitơ oxit	Dinitơ trioxit	Nitơ dioxit	dinitơ pentoxit
			N_2O_4	
			Dinitơ tetraoxit	

(1) Dinitơ oxit N_2O

- Dinitơ oxit được tạo ra khi nhiệt phân amoni nitrat NH_4NO_3 :

$$NH_4NO_3 = N_2O\uparrow + 2H_2O \qquad \Delta H = -13,47kJ/mol$$

Amoni nitrat nóng chảy ở nhiệt độ 168^{0}C, khi nung đến 190^{0}C bắt đầu phân hủy và trên 300^{0}C có thể gây nổ, vì vậy tốt nhất là nung ở khoảng 200-250^{0}C.

- Cũng có thể thay NH_4NO_3 bằng hỗn hợp gồm $NaNO_3$ hoặc KNO_3 và $(NH_4)_2SO_4$ khan , đun nóng hỗn hợp từ 230^{0}C sau tăng dần đến 300^{0}C phản ứng xảy ra êm dịu hơn so với khi nung NH_4NO_3 :

$$2NaNO_3 + (NH_4)_2SO_4 = 2N_2O\uparrow + Na_2SO_4 + 4H_2O$$

Thu khí N_2O qua bình đựng dung dịch muối ăn bão hòa hoặc qua nước nóng.

- Là chất khí không màu, có mùi dễ chịu. Hóa lỏng ở -89^{0}C, hóa rắn ở -91^{0}C, ở trạng thái lỏng có khối lượng riêng là 1,226 gam/ml .

- Tan được trong nước nhưng không phản ứng với nước, tan nhiều hơn trong rượu (1 thể tích rượu tan được 4 thể tích N_2O) .

WWW.HOCBOI.COM DAY KEM QUY NHON

Bảng 68

Độ tan trong 1 lít nước của N_2O ở 760 mmHg

Nhiệt độ (^0C)	Độ tan N_2O (lít)	Nhiệt độ (^0C)	Độ tan N_2O (lít)
0	1,247	15	0,738
5	1,048	20	0,630
10	0,878	25	0,554

- Dinitơ oxit có tính đặc biệt là duy trì sự cháy nhưng không duy trì sự hô hấp, không độc nhưng thở phải không khí chứa N_2O có cảm giác say, có tác dụng giảm cảm giác đau nên được dùng trong y khoa làm hỗn hợp gây mê ($20\%O_2 + 80\%\ N_2O$) trong những ca phẫu thuật nhỏ.
- Ở nhiệt độ thường kém hoạt động, nhưng khi đun nóng quá 500^0C tỏ ra hoạt động hơn do bị phân hủy : $\xrightarrow{>500^0C}$

$$2N_2O = 2N_2 + O_2$$

vì vậy một que đóm còn tàn đỏ có thể bốc cháy trong khí N_2O khô.

- Là chất có *tính oxi hóa* nên oxi hóa được nhiều chất chủ yếu tạo ra N_2 :

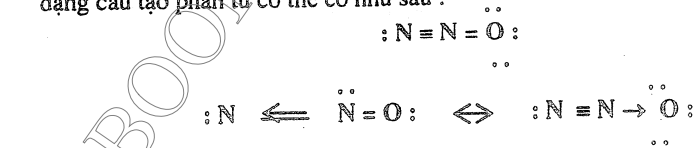
$$N_2O + C = N_2 + CO$$
$$N_2O + H_2 = N_2 + H_2O$$
$$3\ N_2O + 2NH_3 = 4N_2 + 3H_2O$$

Trong dung dịch nước, H_2SO_3 khử được N_2O thành N_2 :

$$H_2SO_3 + N_2O = N_2 + H_2SO_4$$

Phụ chú 102.

- Về cấu tạo , phân tử N_2O có dạng thẳng như phân tử CO_2 nhưng không đối xứng với độ dài liên kết d(N ⟷ N) = 1,126Å , d(N ⟷ O) = 1,186Å, người ta đã đề xuất các dạng cấu tạo phân tử có thể có như sau :



- Khi tác dụng với Cu nung nóng, tất cả các oxit của nitơ đều bị phân hủy hoàn toàn thành CuO và N_2 :

$$2N_xO_y + 2yCu = xN_2 + 2yCuO$$

Dựa vào lượng CuO và thể tích của N_2 có thể xác định được công thức oxit nitơ ban đầu.

- O_2 và N_2O có những điểm giống nhau và khác nhau sau :
  - Đều là chất khí không màu.
  - Các chất đều cháy mạnh trong O_2 và trong N_2O.
  - Thở được trong O_2 nhưng không thở được trong N_2O.

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEMQUYNHON

(2) Nitơ oxit NO

◦ Nitơ oxit được tạo thành khi cho N_2 hóa hợp với O_2 với tỷ lệ bằng nhau về thể tích ở nhiệt độ cao trong ngọn lửa hồ quang hoặc tia lửa điện:

$$N_2 + O_2 \xrightarrow{4000^0C} 2NO$$

◦ Trong phòng thí nghiệm, NO được điều chế bằng cách cho Cu tác dụng với dung dịch HNO_3 loãng 20% D = 1,12 g/ml (tức 3,5M):

$$3Cu + 8HNO_{3\ loãng} = 3Cu(NO_3)_2 + 2NO\uparrow + 4H_2O$$

◦ Ngoài phương pháp nêu trên, trong phòng thí nghiệm còn dùng các cách sau:

– Cho khí SO_2 tác dụng với dung dịch HNO_3 nóng (25% ; D = 1,15 g/ml):

$$3SO_2 + 2HNO_{3\ nóng} + 2H_2O = 3H_2SO_4 + 2NO$$

– Đun nóng hỗn hợp gồm $FeCl_2 + KNO_3 + HCl$:

$$3FeCl_2 + KNO_3 + 4HCl = 3FeCl_3 + KCl + NO\uparrow + 2H_2O$$

– Đun nóng hỗn hợp gồm $NaNO_2 + FeCl_2 + HCl$:

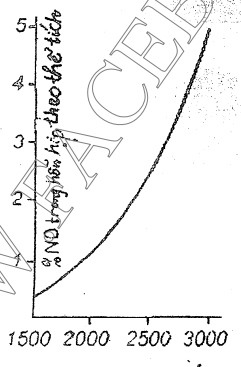
$$FeCl_2 + NaNO_2 + 2HCl = FeCl_3 + NaCl + NO\uparrow + H_2O$$

– Cho dung dịch H_2SO_4 50% tác dụng với hỗn hợp $NaNO_2 + KI$:

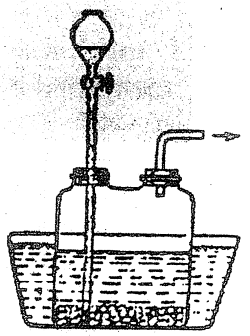
$$2HNO_2 + 2HI = 2NO\uparrow + I_2 + 2H_2O$$

◦ Trong công nghiệp, NO được điều chế bằng phương pháp oxi hóa NH_3.

Phụ chú 103. 1/ ◦ Quá trình tổng hợp NO từ nguyên tố rất khó thực hiện, vì là hợp chất thu nhiệt nên ở nhiệt độ thường không xảy ra, gần 1200°C phản ứng thuận nghịch mới xảy rõ rệt, ở 3000°C cân bằng đạt được xảy ra nhanh hơn, trong hỗn hợp khí có nhiều NO hơn. Vì vậy trong khí quyển NO thường được tạo ra khi có sấm sét.



Hình 73. Cân bằng tổng hợp NO



Hình 74. Dụng cụ điều chế khí NO

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEM.QUYNHON

- Trong thực tế không dùng phương pháp tổng hợp để điều chế NO vì năng lượng tiêu hao khá lớn, hiệu suất thấp .

2/ Khi cho Cu tác dụng với dung dịch HNO_3 tạo ra khí NO còn có các phản ứng phụ nên trong khí NO còn lẫn các tạp khí khác như NO_2 , N_2O , N_2. Tỉ lệ những khí này phụ thuộc vào nồng độ ban đầu của HNO_3 và điều kiện thí nghiệm.

3/ Dụng cụ đơn giản nhất để điều chế khí NO từ Cu và HNO_3 nêu ở hình 74.

- Cho Cu vụn vào trong bình 2 cổ hoặc bình Kíp và qua phễu giọt nhỏ từ từ dung dịch HNO_3 loãng có khối lượng riêng khoảng 1,1-1,15 g/ml vào bình. Dùng nước lạnh làm nguội bình để tránh tạo ra các oxit khác của nitơ. Chú ý rằng ban đầu trong hỗn hợp có khí NO_2 do phản ứng

$$2NO + O_2 \text{ không khí} = 2NO_2$$

- Để tách khí NO khỏi các oxit khác của nitơ, người ta cho hỗn hợp khí qua dung dịch NaOH 5% , sau đó làm khô bằng KOH rắn.

4/ Để tách NO khỏi hỗn hợp với các khí khác , người ta còn lợi dụng phản ứng :

$$FeSO_4 + NO \rightleftharpoons Fe(NO)SO_4$$

khi đun nóng cân bằng trên chuyển dịch sang trái thu lại được khí NO .

- Là chất khí không màu, (thường có màu nâu nhạt do phản ứng với O_2 của không khí). Khó hóa lỏng và khó hóa rắn, nhiệt độ nóng chảy $-163,7^0C$, nhiệt độ sôi -152^0C ; ít tan trong nước (nhưng không có phản ứng với nước). Tan nhiều hơn trong rượu.
- Mặc dù là hợp chất thu nhiệt, nhưng NO là hợp chất bền với nhiệt, ở 500^0C vẫn chưa bị phân hủy.

Bảng 69

Độ tan khí NO trong 1 lít H_2O ở 760 mmHg

Nhiệt độ (^0C)	Độ tan NO (lít)	Nhiệt độ (^0C)	Độ tan NO (lít)
0	0,074	15	0,052
5	0,065	20	0,047
10	0,057	25	0,043

- Phân tử NO có tính thuận từ (có số lẻ electron) phù hợp với thuyết obitan phân tử (MO) trong phân tử còn có 1 electron ở obitan $\left(\pi_p^{plk}\right)^1$:

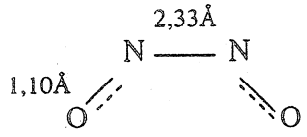
$$\left(\sigma_s^{lk}\right)^2\left(\sigma_s^{plk}\right)^2\left(\pi_p^{lk}\right)^4\left(\sigma_p^{lk}\right)^2\left(\pi_p^{plk}\right)^1$$

- Về cấu tạo , trong phân tử NO có một liên kết 3 electron :

$$:N \overset{\cdot\cdot\cdot}{=} O: \qquad d(N \Leftrightarrow O) = 1,15Å$$

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEM.QUYNHON

- Mặc dù có số lẻ electron nhưng ít có khuynh hướng ghép đôi electron độc thân để thể hiện phản ứng trùng hợp, ở trạng thái khí khuynh hướng đó không thể hiện, nhưng ở trạng thái rắn hoặc lỏng có thể hiện một phần tạo ra dime N_2O_2 :



- Không phản ứng với kiềm hoặc với axit nên ***không phải là anhidrit axit.***

- Là chất có ***tính oxi hóa*** , oxi hóa H_2S, SO_2, H_2 :

$$2H_2S + 2NO = N_2 + 2S + 2H_2O$$
$$2SO_2 + 2NO = N_2 + 2SO_3$$
$$5H_2 + 2NO = 2NH_3 + 2H_2O$$

- Trong dung dịch nước , SO_2 khử được NO thành N_2O :

$$SO_2 + 2NO = N_2O + SO_3$$

- Tác dụng với kim loại tạo thành oxit kim loại và nitơ :

$$2Cu + 2NO = N_2 + 2CuO$$
$$2Fe + 2NO = N_2 + 2FeO$$

- Trong môi trường axit ion Cr^{2+} khử được NO thành N_2 và trong môi trường bazơ khử đến NH_3 :

$$4Cr^{2+} + 2NO + 4H^+ = N_2 + 4Cr^{3+} + 2H_2O$$
$$5Cr^{2+} + 2NO + 4H_2O = NH_3 + 5Cr^{3+} + 5OH^-$$

- Mặt khác khi tác dụng với chất oxi hóa mạnh hơn như CrO_3 , $KMnO_4$, NaOCl ... NO thể hiện ***tính khử*** :

$$2CrO_3 + 2NO + 3H_2SO_4 = 2HNO_3 + Cr_2(SO_4)_3 + 2H_2O$$
$$6KMnO_4 + 10NO + 9H_2SO_4 = 10HNO_3 + 6MnSO_4 + 3K_2SO_4 + 4H_2O$$
$$6NaOCl + 2NO + 3H_2SO_4 = 2HNO_3 + 3Cl_2\uparrow + 3Na_2SO_4 + 2H_2O$$

- Ngoài tính oxi hóa và tính khử nêu trên, nitơ oxit còn tham gia phản ứng hóa hợp với nhiều chất như :

– Hóa hợp với O_2 ở ngay nhiệt độ thường :

$$2NO + O_2 = 2NO_2$$

– Hóa hợp với các halogen tạo ra nitrozyl halogenua :

$$2NO + Cl_2 = 2NOCl$$ (nitrozyl clorua)

– Hóa hợp với một số muối :

$$FeSO_4 + NO \rightleftharpoons Fe(NO)SO_4$$

Fe(II) nitrozyl sunfat (màu nâu thẫm)

WWW.LABOOK.COM.VN

Phụ chú 104. Trong các hợp chất như trên NOCl , $Fe(NO)SO_4$, $NOClO_4$, $(NO)_2SeO_4$ ...đều có chứa ion nitrozoni NO^+ :

$$[:N\equiv O:]^+ \quad d(N \leftrightarrow O) = 1{,}06Å$$

Khi phân tử NO mất bớt 1 electron tạo ra ion nitrozoni NO^+ :

$$:N\overset{\cdot\cdot}{=}O: \quad -1e \rightarrow [:N\equiv O:]^+$$

Ion NO^+ và phân tử N_2 đều là chất đẳng electron , và khác với phân tử NO, ion NO^+ có tính nghịch từ , có cấu hình electron :

$$(\sigma_s^{lk})^2(\sigma_s^{plk})^2(\pi_p^{lk})^4(\sigma_p^{lk})^2$$

(3) *Dinitơ trioxit N_2O_3*

◎ Dinitơ trioxit chỉ tồn tại ở trạng thái rắn ở nhiệt độ khá thấp, nóng chảy ở -102°C là chất lỏng màu xanh, phân tử có cấu tạo :

$$O=N-O-N=O$$

◎ Ở điều kiện thường, N_2O_3 không bền, ngay ở -2°C đã dễ dàng *bị phân hủy* thành NO và NO_2 :

$$N_2O_3 \rightleftharpoons NO\uparrow + NO_2\uparrow$$

trong cân bằng phân hủy trên, ở 25°C chỉ có 10,5% N_2O_3 và ở 100°C có 1,2%.

◎ N_2O_3 được điều chế bằng cách trộn NO và NO_2 theo tỉ lệ 1:1 về thể tích rồi làm lạnh xuống dưới nhiệt độ -100°C thu được N_2O_3 rắn :

$$NO + NO_2 \rightleftharpoons N_2O_3$$

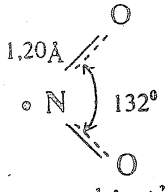
Cũng có thể điều chế bằng cách cho từng giọt dung dịch HNO_3 50% tác dụng lên As_2O_3 :

$$As_2O_3 + 2HNO_3 = 2HNO_3 + NO\uparrow + NO_2\uparrow$$

sau đó cho hỗn hợp khí qua ống đặt trong hỗn hợp sinh hàn .

(4) *Nitơ dioxit NO_2 và dinitơ tetraoxit N_2O_4*

◎ Phân tử NO_2 có cấu tạo dạng góc $\angle(ONO) = 132^0$; độ dài liên kết $d(N \leftrightarrow O) = 1{,}20Å$



Từ những dự kiện đó cho thấy trong phân tử NO_2 nguyên tử N ở trạng thái lai hóa sp^2 do các obitan 2s , $2p_x$, $2p_y$.

◎ Hai obitan lai hóa sp^2 tham gia vào sự tạo thành hai liên kết σ với hai nguyên tử oxi (hai obitan phân tử σ^{lk}), obitan lai hóa tự do còn lại có một electron chưa ghép đôi

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEM.QUYNHON

Ngoài ra, obitan $2p_z$ không lai hóa của nguyên tử N và hai obitan $2p_z$ của hai nguyên tử oxi tham gia vào sự tạo thành liên kết π không định vị.

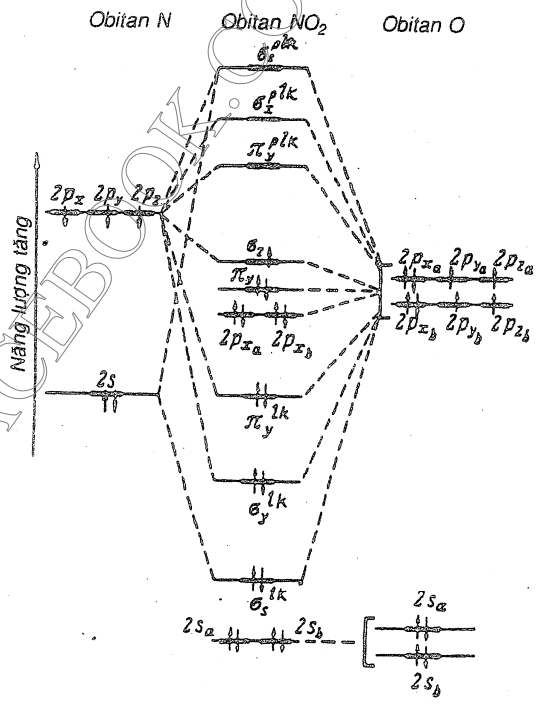
◎ Mười bảy electron hóa trị trong phân tử NO_2 hình thành các obitan phân tử với cấu hình sau :

$$(2s_a)^2(2s_b)^2(\sigma_s^{lk})^2(\sigma_x^{lk})^2(\pi_y^{lk})^2(2p_{x_a})^2(2p_{x_b})^2(\pi_y)^2(\sigma_z)^1$$

Trên hình 75 là giản đồ thể hiện mức năng lượng các obitan phân tử của NO_2.

◎ Nitơ dioxit là chất khí màu nâu đỏ, mùi tanh, rất độc ! Dễ hóa lỏng , sôi ở 21^0C và hóa rắn ở -11^0C. Trạng thái lỏng có màu nâu nhạt nhưng trạng thái rắn lại là những tinh thể không màu .

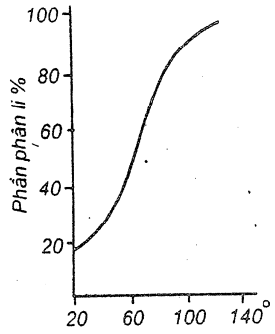
◎ Phân tử khối biến đổi trong khoảng từ 46đvC đến 92đvC, trị số đó thay đổi phụ thuộc vào nhiệt độ, giảm xuống khi nhiệt độ tăng và tăng lên khi nhiệt độ giảm. Sự biến đổi đó là do có tồn tại cân bằng giữa NO_2 và N_2O_4.



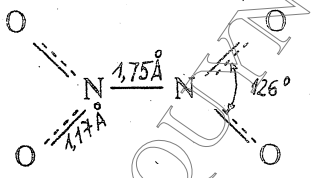
Hình 75. Giản đồ mức năng lượng các obitan phân tử NO_2

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEMQUYNHON

Phân tử NO_2 còn có một electron độc thân ở nguyên tử N nên đã gây ra hiện tượng trùng hợp hai phân tử thành dime do sự ghép đôi hai electron tạo thành liên kết N-N :



Hình 76. Cân bằng trùng hợp NO_2



Trong phân tử N_2O_4 có $\angle(ONO) = 126^0$, độ dài liên kết $d(N \leftrightarrow N) = 1,75Å$; $d(N \leftrightarrow O) = 1,17Å$.

Từ hình 76 cho thấy ở 20^0C trong hỗn hợp có khoảng 20% NO_2 ; ở 60^0C khoảng 50% NO_2; ở -11^0C và thấp hơn có 100% N_2O_4 nhưng ở 140^0C có 100% NO_2. Từ cân bằng :

$$2NO_2 \underset{\text{Phân ly}}{\overset{\text{Trùng hợp}}{\rightleftharpoons}} N_2O_4$$

Tóm tắt như sau :

$t^0 \leq -11^0C$: chất ở trạng thái rắn, chỉ tồn tại những phân tử N_2O_4.

$-11^0C < t^0 < 140^0C$: là hỗn hợp hai khí NO_2 và N_2O_4 có màu nâu nhạt.

$t^0 = 140^0C$: chỉ tồn tại khí NO_2 có màu nâu đỏ.

vì vậy nếu làm lạnh màu nâu sẽ nhạt dần và khi đun nóng cường độ màu tăng dần.

- Khi đun nóng đến 620^0C, NO_2 phân hủy hoàn toàn thành NO và O_2 :

$$2NO_2 = 2NO + O_2$$

do đó nhiều chất như P, S, C ... cháy dễ dàng trong NO_2.

- NO_2 tác dụng với nước tạo ra hỗn hợp gồm axit nitrơ HNO_2 và axit nitric HNO_3 :

$$2NO_2 + H_2O = HNO_2 + HNO_3$$

vì vậy có thể xem NO_2 là *anhydric hỗn tạp* .

- Tác dụng với dung dịch kiềm tạo ra hỗn hợp hai muối :

$$2NO_2 + 2NaOH = NaNO_2 + NaNO_3 + H_2O$$

- NO_2 là chất có *tính oxi hóa mạnh* , khi tác dụng với chất khử tạo thành khí NO theo cơ chế :

$$\boxed{NO_2 + 2e = NO + O^{2-}}$$

chẳng hạn

$$Cu + NO_2 = NO + CuO$$
$$H_2S + NO_2 = NO + S + H_2O$$
$$CO + NO_2 = NO + CO_2$$
$$SO_2 + NO_2 = NO + SO_3$$

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEMQUYNHON

◦ Ngoài tính oxi hóa , NO_2 còn thể hiện *tính khử* khi tác dụng với chất oxi hóa mạnh theo cơ chế :

$$2NO_2 + O^{2-} = N_2O_5 - 2e$$

Chẳng hạn O_3 oxi hóa NO_2 thành N_2O_5 , H_2O_2 oxi hóa NO_2 thành HNO_3 :

$$O_3 + 2NO_2 = N_2O_5 + O_2$$

$$H_2O_2 + 2NO_2 = 2HNO_3$$

◦ Trong phòng thí nghiệm, NO_2 được điều chế bằng cách cho Cu tác dụng với HNO_3 đặc nóng :

$$Cu + 4HNO_3 = Cu(NO_3)_2 + 2NO_2\uparrow + 2H_2O$$

Nhưng tốt nhất là nhiệt phân $Pb(NO_3)_2$:

$$2Pb(NO_3)_2 = 2PbO + 4NO_2\uparrow + O_2\uparrow$$

◦ Người ta cũng dùng phản ứng :

$$2NaNO_2 + 2HNO_3 = 2NaNO_3 + N_2O_3 + H_2O$$

Sau đó dùng O_2 để oxi hóa N_2O_3 :

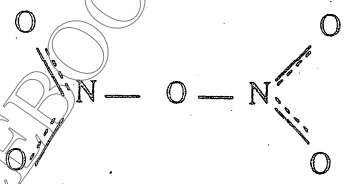
$$2N_2O_3 + O_2 = 4NO_2$$

◦ Trong công nghiệp, NO_2 là sản phẩm trung gian của quá trình sản xuất HNO_3 .

(5) Đinitơ pentoxit N_2O_5

◦ Ở điều kiện thường đinitơ pentoxit là chất tinh thể không màu, chảy rữa trong không khí, dễ bay hơi, thăng hoa ở 32^0C .

◦ Hơi của N_2O_5 gồm những phân tử riêng biệt ứng với công thức cấu tạo



Còn ở trạng thái rắn tinh thể N_2O_5 được tạo thành bởi các ion nitroni NO_2^+ và ion nitrat NO_3^- ($NO_2^+ NO_3^-$).

◦ Là hợp chất *kém bền nhiệt*, bị phân hủy ở nhiệt độ thường ngay cả khi có ánh sáng :

$$2N_2O_5 = 4NO_2\uparrow + O_2\uparrow$$

◦ Tan trong nước tạo thành axit nên đinitơ pentoxit là ***anhidrit axit (anhidrit nitric)***):

$$N_2O_5 + H_2O = 2HNO_3$$

◦ Có *tính oxi hóa mạnh*, phản ứng mạnh với nhiều chất vô cơ hoặc hữu cơ.

◦ Đinitơ pentoxit được điều chế bằng cách cho NO_2 tác dụng với ozon :

$$2NO_2 + O_3 = N_2O_5 + O_2$$

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEM.QUYNHON

- Hoặc cho P_2O_5 hút nước từ HNO_3 rất đặc :

$$2HNO_3 + P_2O_5 = N_2O_5 + 2HPO_3$$

- Cũng bằng cách cho clo khô tác dụng với $AgNO_3$ khô :

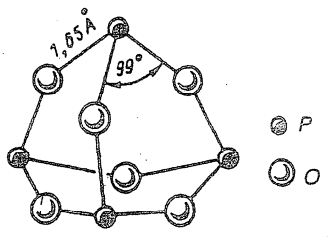
$$4AgNO_3 + 2Cl_2 = 4AgCl + 2N_2O_5 + O_2$$

7.10. *Các oxit của photpho*

Khi cho photpho tác dụng với oxi thì tùy theo điều kiện phản ứng tạo ra sản phẩm là các oxit khác nhau. Trong O_2 hoặc trong không khí dư thu được oxit bền và và đặc trưng cho photpho là ***anhidrit photphoric*** P_2O_5 ; trái lại khi đốt photpho trong điều kiện thiếu O_2 hoặc thiếu không khí thu được ***anhidrit photphorơ*** P_2O_3.

(1) Anhidrit photphorơ P_2O_3

- Anhidrit photphorơ tồn tại ở một số dạng thù hình, ngoài dạng polyme thì dạng thường gặp có mạng lưới phân tử P_4O_6 có cấu trúc không gian như hình 77. Trong đó bốn nguyên tử photpho ở đỉnh của hình tứ diện đều, các nguyên tử P liên kết với nhau qua nguyên tử O. Nói cách khác, phân tử P_4O_6 có cấu tạo gồm bốn hình tháp PO_3 liên kết với nhau qua nguyên tử O trong đó góc $\angle(OPO) = 99^0$; góc $\angle(POP) = 128^0$; độ dài liên kết $d(P \leftrightarrow O) = 1,65Å$.



Hình 77 . Sơ đồ cấu trúc phân tử P_4O_6

- P_4O_6 là chất tinh thể màu trắng thuộc hệ đơn tà, nóng chảy ở 23,8°C thành chất lỏng trong suốt , rất linh động. Sôi ở 175,4°C không bị phân hủy trong khí quyển trơ.

- Tan trong một số dung môi như cacbon disunfua, ete, clorofom, benzen. Rất độc! Tan chậm trong nước lạnh tạo thành H_3PO_3 nên P_2O_3 là một ***anhidrit axit*** .

$$P_2O_3 + 3H_2O = 2H_3PO_3$$ (axit photphorơ 2 lần axit)

- Tác dụng với bazơ tạo ra muối photphit :

$$P_2O_3 + 4NaOH = 2Na_2(PO_3H) + H_2O$$

(Na_2HPO_3 : natri photphit)

- Là chất có ***tính khử***, đun nóng trong không khí biến thành P_2O_5 kèm theo hiện tượng phát quang :

$$P_2O_3 + O_2 = P_2O_5$$

Phụ chú 105. • Sự phát sáng trong các phản ứng hóa học khi không phải nung nóng gọi là sự ***phát quang hóa học***. Quá trình này không phải chỉ quan sát được khi oxi hóa chậm photpho

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEMQUYNHON

(tức là P_2O_3) mà còn thấy trong một số quá trình hóa học hoặc sinh học như sự phát sáng của con đom đóm, của gỗ mục ... đều thuộc loại phát quang hóa học, thường gọi là *hiện tượng phát lân quang* .

- Khi đun nóng lâu P_2O_3 trong ống hàn kín trên 210^{0}C thu được oxit P_2O_4 :

$$2P_4O_6 = 2P + 3P_2O_4$$

Diphotpho tetraoxit là chất rắn không màu, không tan trong dung môi hữu cơ, tan chậm trong nước :

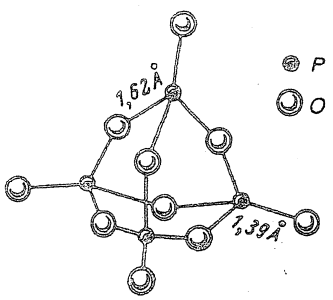
$$P_2O_4 + 3H_2O = H_3PO_3 + H_3PO_4$$

nên P_2O_4 được xem là anhidrit hỗn tạp của axit photphorơ và axit photphoric.

Phương pháp xác định khối lượng phân tử đã xác định oxit này có công thức P_8O_{16} (tức là $P_4O_6 . P_4O_{10}$).

(2) *Anhidrit photphoric P_2O_5*

- Anhidrit photphoric tồn tại ở nhiều dạng thù hình khác nhau. Phương pháp xác định khối lượng phân tử ở thể hơi cho thấy có công thức là P_4O_{10} và có cấu hình không gian như sơ đồ ở hình 78.



Hình 78. Sơ đồ cấu trúc phân tử P_4O_{10}

Trong phân tử P_4O_{10} các nguyên tử P liên kết với nhau tương tự trong phân tử P_4O_6 nhưng có thêm bốn nguyên tử O liên kết với bốn nguyên tử P với độ dài d(P $\Leftrightarrow$ P) =1,39Å.

- Dạng thù hình thường gặp là chất ở trạng thái rắn màu trắng, thăng hoa ở 359^{0}C dưới áp suất 1 atm.

- Điểm đặc biệt P_2O_5 là chất hút ẩm rất mạnh, là một trong những chất làm khô tốt nhất, không những thế P_2O_5 còn có khả năng lấy được nước liên kết hóa học trong nhiều chất, chẳng hạn:

$$2HClO_4 = Cl_2O_7 + H_2O$$

- *Tan trong nước* và tác dụng với nước tạo ra những axit khác nhau :

$$P_2O_5 + H_2O = 2HPO_3 \quad (\text{axit metaphotphoric})$$
$$P_2O_5 + 2H_2O = H_4P_2O_7 \quad (\text{axit diphotphoric})$$
$$P_2O_5 + 3H_2O = 2H_3PO_4 \quad (\text{axit orthophotphoric})$$

- Là *anhidrit axit* nên tác dụng với dung dịch kiềm hoặc nung nóng chảy với oxit kim loại tạo ra muối photphat.

Phụ chú 106. Mức độ làm khô của P_2O_5 tốt hơn nhiều so với các chất làm khô khác khi so sánh áp suất hơi nước còn lại (mmHg ở 25^{0}C) trên bề mặt một số chất làm khô thường dùng như sau :

	$CuSO_4$	$ZnSO_4$	$CaCl_2$	NaOH	H_2SO_4	KOH	$Mg(ClO_4)_2$	P_2O_5
mmHg:	1,4	0,8	0,34	0,16	0,003	0.002	0,0005	0,00001

Áp suất hơi nước trên bề mặt chất làm khô càng nhỏ tác dụng làm khô của chất càng lớn, từ đó cho thấy P_2O_5 có tác dụng làm khô vượt quá các chất còn lại.

WWW.FACEBOOK.COM/DEKEMQUYNHON

7.11. Các oxit của asen, antimon, bitmut

Các nguyên tố asen, antimon, bitmut tạo ra hai dạng oxit chủ yếu là X_2O_3 và X_2O_5, ngoài ra còn có dạng X_2O_4.

(1) Hợp chất dạng X_2O_3

- Các hợp chất dạng X_2O_3 được tạo nên khi đun nóng các nguyên tố trong không khí :

$$4X + 3O_2 = 2X_2O_3 \qquad (X \text{ là As , Sb , Bi})$$

hoặc nung các sunfua tương ứng trong không khí :

$$2Sb_2S_3 + 9O_2 = 2Sb_2O_3 + 6SO_2$$

- Ở trạng thái hơi các oxit của asen và antimon tồn tại ở dạng kép As_4O_6 và Sb_4O_6 có cấu tạo giống P_4O_6 , còn oxit của bitmut ở dạng Bi_2O_3. Ở trạng thái rắn các oxit trên đều có màu trắng , riêng Bi_2O_3 có màu hơi vàng.

Phụ chú 107 .

- Ngoài dạng bát diện có nhiệt độ nóng chảy 275°C, anhidrit asenơ còn có dạng đơn tà bền trên 200°C, nhiệt độ nóng chảy 315°C, và dạng thủy tinh bền ở nhiệt độ trên 310°C . Nhiệt độ sôi của As_2O_3 là 465°C.
- Sb_2O_3 có nhiệt độ nóng chảy 656°C, khi đun nóng từ màu trắng chuyển sang vàng. Bi_2O_3 khi nung nóng chuyển từ màu vàng sang nâu đỏ, nhiệt độ nóng chảy 820° C.
- Khối lượng riêng dạng hơi của anhidrit asenơ và anhidrit antimonơ ở 800°C đều ứng với công thức kép As_4O_6 và Sb_4O_6, trên 1800°C ứng với công thức đơn.

- Sb_2O_3 và Bi_2O_3 hầu như không tan trong nước, còn As_2O_3 tan một phần, ở 0°C có độ tan khoảng 1,2% ; 100°C là 6% , khi tan tạo ra dung dịch axit yếu :

$$As_2O_3 + 3H_2O \rightleftharpoons 2H_3AsO_3$$

axit này chỉ tồn tại trong dung dịch nước, khi cô cạn chỉ thu được oxit.

- Tính axit – bazơ của các oxit X_2O_3 biến đổi dần :

As_2O_3 $\qquad$ Sb_2O_3 $\qquad$ Bi_2O_3

$\longrightarrow$

tính axit giảm ↘, tính bazơ tăng ↗

trong khi As_2O_3 là một oxit axit tan trong nước và trong kiềm tạo ra muối asenit, thì Bi_2O_3 không tan trong nước và không tan trong dung dịch kiềm, nhưng lại dễ tan trong dung dịch axit tạo ra muối Bi^{3+} .

- Các oxit X_2O_3 đều thể hiện ***tính oxi hóa***, khi nung nóng dễ bị H_2 hoặc CO khử thành nguyên tố :

$$Bi_2O_3 + 3CO = 2Bi + 3CO_2$$

- As_2O_3 còn thể hiện ***tính khử*** khi tác dụng với chất oxi hóa mạnh như O_3 , H_2O_2 , $FeCl_3$, HNO_3 , $K_2Cr_2O_7$ ... tạo thành AsO_4^{3-} :

$$As_2O_3 + 4FeCl_3 + 5H_2O = 4FeCl_2 + 2H_3AsO_4 + 4HCl$$

$$3As_2O_3 + 4HNO_3 + 7H_2O = 6H_3AsO_4 + 4NO\uparrow$$

WWW.LICEBOOK.COM.VN

(2) Hợp chất dạng X_2O_5

- Các hợp chất dạng X_2O_5 đều không được tạo ra khi cho các nguyên tố tác dụng với oxi, mà được điều chế bằng cách khử nước các oxi axit.

- Dùng HNO_3 oxi hóa As_2O_3 sau đó nhiệt phân H_3AsO_4 thu được anhidrit asenic As_2O_5 :

$$As_2O_3 + 4HNO_3 + H_2O = 2H_3AsO_4 + 4NO_2\uparrow$$
$$2H_3AsO_4 = As_2O_5 + 3H_2O$$

- Thủy phân $SbCl_5$ sau đó nung kết tủa H_3SbO_4 thu được anhidrit antimonic Sb_2O_5

$$2SbCl_5 + 8H_2O = 2H_3SbO_4 + 10HCl$$
$$2H_3SbO_4 = Sb_2O_5 + 3H_2O$$

hoặc

$$2Sb + 10HNO_3 = 2HSbO_3 + 10NO_2\uparrow + 4H_2O$$
$$2HSbO_3 = Sb_2O_5 + H_2O$$

- Riêng trường hợp anhidrit bitmutic Bi_2O_5 người ta đã dùng chất oxi hóa mạnh như Cl_2 , O_3 , $KMnO_4$ ... để oxi hóa Bi_2O_3 trong môi trường kiềm :

$$Bi_2O_3 + 4KOH + 2Cl_2 = Bi_2O_5 + 4KCl + 2H_2O$$

- Các oxit As_2O_5 , Sb_2O_5 , Bi_2O_5 đều là những chất rắn có màu khác nhau :
  As_2O_5 màu trắng , Sb_2O_5 màu vàng , Bi_2O_5 màu nâu thẫm.
- Chỉ có As_2O_5 có cấu trúc tương tự P_2O_5 , dễ tan trong nước :

$$As_2O_5 + 3H_2O = 2H_3AsO_4 \quad (\text{axit asenic})$$

Sb_2O_5 ít tan trong nước nhưng dễ tan trong dung dịch kiềm :

$$Sb_2O_5 + 2KOH + 5H_2O = 2K[Sb(OH)_6]$$

(hoặc viết ở dạng $KSbO_3$: kali antimonat)

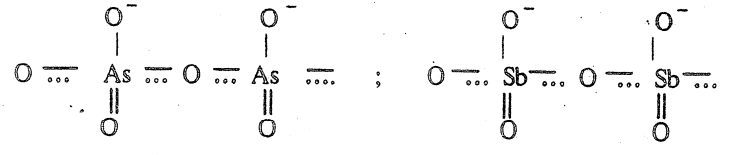
- Khác với P_2O_5 , các oxit X_2O_5 đều *thể hiện tính oxi hóa* : bị phân hủy thành X_2O_3 và O_2 :

$$As_2O_5 = As_2O_3 + O_2\uparrow$$
$$Bi_2O_5 = Bi_2O_3 + O_2\uparrow$$

hoặc oxi hóa HCl thành Cl_2 :

$$Sb_2O_5 + 4HCl + H_2O = 2H_3SbO_3 + 2Cl_2\uparrow$$

Phụ chú 108. Các oxit As_2O_5 và Sb_2O_5 khi nung nóng chảy với kiềm tạo ra sản phẩm là polime ứng với trạng thái lai hóa sp^3 của nguyên tố As và Sb :



- Oxit Sb_2O_4 thu được khi đun nóng Sb_2O_3 trong không khí. Là chất bột màu trắng, không tan trong nước, bằng phương pháp tia X đã xác nhận trong phân tử đồng thời có nguyên tử Sb hóa trị 3 và hóa trị 5. As và Bi cũng tạo ra các oxit tương tự.

WWW.FACEBOOK.COM/YKENQUYNHON

7.12. Các oxiaxit của nitơ

Nitơ tạo ra một số axit chứa oxi :

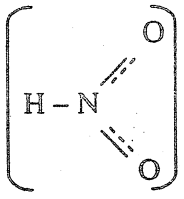
- Axit nitrơ : HNO_2
- Axit nitric : HNO_3
- Axit hyponitrơ : $H_2N_2O_2$
- Axithyponitric : $H_2N_2O_3$
- Axit hidronitrơ (axit nitroxylic) : H_2NO_2
- Axit hidronitric : H_2NO_3
- Axit penitric : HNO_4

Trong đó quan trọng nhất là HNO_2 và HNO_3

(1) Axit nitrơ HNO_2

Tính chất :

- Axit nitrơ tồn tại hai dạng cấu trúc có thể biến đổi cho nhau :



và H–O–N = O

Axit này chỉ tồn tại trong dung dịch loãng, không tách ra được ở trạng thái tự do, trong dung dịch phân hủy dần thành HNO_3 và NO.

- Trong dung dịch là một *axit yếu* :

$$HNO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + NO_2^- \qquad K = 4{,}5.10^{-4}$$

- Ở dạng khí bị phân hủy theo phương trình :

$$2\,HNO_2 \rightleftharpoons N_2O_3 + H_2O \rightleftharpoons NO\uparrow + NO_2\uparrow + H_2O$$

Trong dung dịch nước bị phân hủy theo phương trình :

$$3\,HNO_2 = HNO_3 + 2NO\uparrow + H_2O$$

- Đặc trưng nhất cho HNO_2 là ***tính oxi hóa mạnh***, chủ yếu tạo ra khí NO theo cơ chế

$$\boxed{2HNO_2 + 2e = 2NO + H_2O + O^{2-}}$$

Oxi hóa được $I^- \rightarrow I_2$; $H_2S \rightarrow S^{2-}$; $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$; $Sn^{2+} \rightarrow Sn^{4+}$ ...

$$2HNO_2 + 2HI = I_2 + 2NO\uparrow + 2H_2O$$
$$2HNO_2 + H_2S = S + 2NO\uparrow + 2H_2O$$
$$2HNO_2 + 2FeSO_4 + H_2SO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + 2NO\uparrow + 2H_2O$$

- Mặt khác, dưới tác dụng của chất oxi hóa mạnh như $KMnO_4$, NaClO, H_2O_2, Br_2 ... HNO_2 thể hiện ***tính khử***, bị oxi hóa thành HNO_3 theo cơ chế :

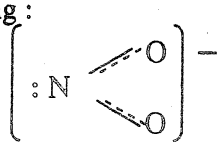
WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEM.QUYNHON

$$\boxed{HNO_2 + O^{2-} = HNO_3 + 2e}$$

$$HNO_2 + H_2O_2 = HNO_3 + H_2O$$
$$HNO_2 + NaClO = HNO_3 + NaCl$$
$$HNO_2 + Br_2 + H_2O = HNO_3 + 2HBr$$
$$5HNO_2 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = 5HNO_3 + K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 3H_2O$$

Muối nitrit

- Muối của HNO_2 gọi là ***muối nitrit*** bền hơn axit tương ứng . Hầu hết đều không màu , dễ tan trong nước trừ $AgNO_2$ ít tan hơn (tích số tan = $1,6.10^{-4}$) .
- Ion nitrit có cấu trúc dạng :



Có d (N ⟺ O) = 1,14Å ; góc ∠(ONO) = 132°, trong đó nguyên tử N ở trạng thái lai hóa sp^2, hai obitan lai hóa tạo ra liên kết σ với 2 nguyên tử oxi và 1 obitan còn lại có một cặp electron chưa ghép đôi. Một obitan p còn lại không lai hóa của nguyên tử N có một electron độc thân tạo ra liên kết π không định vị với hai nguyên tử O.

- Chính nhờ cặp electron chưa tham gia liên kết ở nguyên tử N nên ion NO_2^- có khả năng hình thành liên kết "cho - nhận" tạo ra các ion phức như $[Co(NO_2)_6]^{4-}$ ...
- Các muối nitrit đều dễ ***bị thủy phân*** và đều dễ ***bị nhiệt phân hủy*** trừ muối nitrat kim loại kiềm nung đến khi nóng chảy vẫn chưa bị phân hủy.
- Các muối nitrit đều ***có tính oxi hóa và tính khử*** trong môi trường axit, tạo thành NO hoặc muối nitrat :

$$2KNO_2 + 2KI + 2H_2SO_4 = I_2 + 2NO\uparrow + 2K_2SO_4 + 2H_2O$$
$$5KNO_2 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = 5KNO_3 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 3H_2O$$

Điều chế

- Dung dịch HNO_2 được điều chế bằng cách cho muối nitrit tác dụng với dung dịch H_2SO_4 loãng :

$$2KNO_2 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2HNO_2$$

- Muối nitrit thu được khi nung muối nitrat :

$$2KNO_3 = 2KNO_2 + O_2\uparrow$$

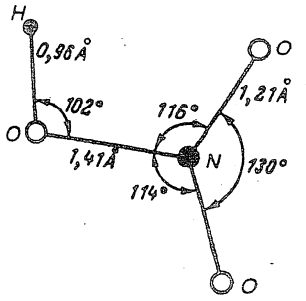
Hoặc cho hỗn hợp khí NO + NO_2 tác dụng với dung dịch kiềm :

$$NO + NO_2 + 2NaOH = 2NaNO_2 + H_2O$$

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEM.QUYNHON

(2). *Axit nitric HNO_3*

Đặc điểm cấu tạo phân tử và tính chất lý học HNO_3



Hình 79. **Sơ đồ cấu tạo phân tử HNO_3**

- Phân tử HNO_3 có thể được biểu diễn đơn giản bằng công thức $HONO_2$, có cấu tạo mặt phẳng như hình 79, trong đó góc $\angle(ONO) = 130^0$, độ dài liên kết giữa nguyên tử O (trong nhóm OH) với nguyên tử N $d(N \leftrightarrow OH) = 1,41Å$ lớn hơn độ dài liên kết giữa nguyên tử O còn lại với nguyên tử N $d(O \leftrightarrow N) = 1,21Å$. Sự khác nhau đó là do liên kết giữa nguyên tử N và O có độ phân cực khác nhau .

- Axit nitric khan là một chất lỏng không màu, khối lượng riêng là 1,52 g/ml, sôi ở 86^0C và hóa rắn ở $-41,3^0C$. Tan trong nước với bất kỳ tỉ lệ nào, khối lượng riêng và nồng độ của axit dẫn ra ở bảng 70.

Bảng 70

Khối lượng riêng , nồng độ % và nồng độ mol / l của dung dịch HNO_3 ở 20^0C

Khối lượng riêng g/cm^3	g/100 gam dung dịch	mol/*l*	Khối lượng riêng g/cm^3	g / 100 gam dung dịch	Nồng độ mol/*l*
1,000	0,333	0,0523	1,300	48,42	9,990
1,025	4,883	0,7943	1,325	52,56	11,05
1,050	9,259	1,543	1,350	56,95	12,20
1,075	13,48	2,301	1,375	61,69	13,46
1,100	17,58	3,068	1,400	66,97	14,88
1,125	21,59	3,854	1,425	72,86	16,47
1,150	25,48	4,649	1,450	79,43	18,28
1,175	29,25	5,455	1,475	87,29	20,43
1,200	32,94	6,273	1,500	96,73	23,02
1,225	36,70	7,135	1,510	99,26	23,79
1,250	40,58	8,049	1,52	100,00	24,01
1,275	44,48	9,001			

Phụ chú 109.

- Từ bảng 70 có thể tính gần đúng giá trị nồng độ % và nồng độ mol// ứng với giá trị bất kỳ của khối lượng riêng của dung dịch HNO_3. Ví dụ :

Dung dịch có khối lượng riêng 1,000 g/cm^3 ứng với C% = 0,333 và C_M = 0.0523 mol/*l*

Dung dịch có khối lượng riêng 1,050 g/cm^3 ứng với C% = 9,259 và C_M = 1,543 mol//

Vậy dung dịch có khối lượng riêng là 1,030 g/cm^3 thì nồng độ bằng bao nhiêu ?

WWW.LAIBOOK.COM DẠY KÈM QUY NHƠN

$$C\% = \frac{(9,259 - 0,333) \times 3}{5} + 0,333 = 5,57\%$$

$$C_M = \frac{(1,543 - 0,0523) \times 3}{5} + 0,0523 = 0,947M$$

Giá trị thực là 5,78% và 0,945M .

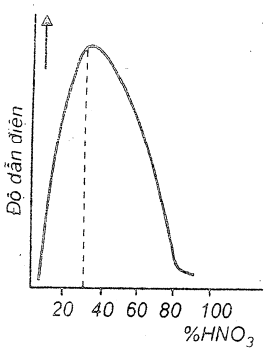
- Tuy nhiên cách tính gần đúng nêu trên chỉ nên áp dụng với các dung dịch loãng .

- Khi đun nóng dung dịch loãng (hoặc đặc) khối lượng riêng và nhiệt độ sôi phụ thuộc vào thành phần của HNO_3 trong dung dịch :

%HNO_3 :	100	94,1	86,0	*69,2*	65,3	47,5	24,8
Khối lượng riêng :	1,52	1,49	1,47	*1,41*	1,39	1,30	1,15
Nhiệt độ sôi (^{0}C) :	86	99	115	*122*	119	113	104

Từ đó cho thấy nhiệt độ sôi cao nhất là 122^{0}C ứng với nồng độ HNO_3 là 69,2%. Khi chưng cất dung dịch loãng, ban đầu nước bay hơi cùng với một ít axit; ngược lại khi chưng cất dung dịch đậm đặc thì ban đầu axit bay hơi cùng với một ít nước, cả hai trường hợp đều ứng với nhiệt độ không đổi là 122^{0}C và nồng độ cũng không đổi là 69,2%.

Khi đạt đến 69,2%, nếu tiếp tục đun nóng thì cả HNO_3 và H_2O đều bay hơi cho đến khi bay hơi hết, như vậy HNO_3 đã tạo ra với H_2O một ***hỗn hợp đồng sôi*** ở 69,2% và 122^{0}C, do đó không thể chưng cất dung dịch HNO_3 loãng để điều chế dung dịch đặc 98%.



Hình 80. Độ dẫn điện của các dung dịch HNO_3

- Các dung dịch HNO_3 đều dẫn điện, từ hình 80 cho thấy nồng độ càng cao độ dẫn điện càng kém và dung dịch 30% có độ dẫn điện cao nhất.

Trong HNO_3 khan có tồn tại cân bằng :

$$3HNO_3 \rightleftharpoons H_3O^+ + NO_3^- + N_2O_5 \rightleftharpoons H_3O^+ + 2NO_3^- + NO_2^+$$

(ion nitroni)

Càng pha loãng cân bằng càng chuyển dịch về phía trái và lúc đó trong dung dịch chỉ còn lại cân bằng :

$$HNO_3 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + NO_3^-$$

- Axit HNO_3 tinh khiết bốc khói trong không khí và hút ẩm, nhưng vì dễ bị phân hủy dưới tác dụng của ánh sáng và nhiệt theo các phương trình

$$4HNO_3 = 2N_2O_5 + 2H_2O$$
$$2N_2O_5 = 4NO_2 + O_2$$
$$2N_2O_5 = 2N_2O_4 + O_2$$

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEM.QUYNHON

khí NO_2 sinh ra tan vào axit nên khi cất trữ lâu chất lỏng sẽ nhuốm màu vàng, nếu cho không khí hoặc khí CO_2 lội qua lâu NO_2 sẽ thoát ra khi đó màu vàng sẽ biến dần.

Tính chất hóa học của HNO_3

Tính axit

- Về mặt hóa học, trước hết HNO_3 là một ***axit điển hình*** một lần axit, với bất kỳ nồng độ nào cũng đều có tính chất giống các axit khác như tác dụng với bazơ, oxit bazơ, muối... tạo ra muối nitrat bền ở nhiệt độ thường và dễ kết tinh như :

$$CuO + 2HNO_3 = Cu(NO_3)_2 + H_2O$$
$$Fe(OH)_3 + 3HNO_3 = Fe(NO_3)_3 + 3\,H_2O$$
$$CaCO_3 + 2HNO_3 = Ca(NO_3)_2 + CO_2\uparrow + H_2O$$

Tính oxi hóa

- Bên cạnh tính axit mạnh, HNO_3 là chất có ***tính oxi hóa mạnh***, khi pha loãng chức oxi hóa giảm xuống còn chức axit tăng lên; phản ứng của nhiều kim loại với HNO_3 loãng cũng tạo ra hidro như một số axit khác, chẳng hạn như Mg và Zn tác dụng với dung dịch HNO_3 nồng độ 1-2% khoảng 0,3M ở nhiệt độ thấp :

$$Mg + HNO_3\,(0{,}3M) \rightarrow Mg(NO_3)_2 + (H_2)$$
$$Mn + HNO_3\,(0.3M) \rightarrow Mn(NO_3)_2 + (H_2)$$

nhưng khí H_2 thường không thoát ra mà khử ngay HNO_3 dư đến các dẫn xuất có bậc oxi hóa thấp của N .

- Khi nồng độ HNO_3 cao hơn, trong điều kiện đó ion NO_3^- đóng vai trò oxi hóa mạnh hơn nhiều so với ion H_3O^+ nên khi tác dụng với chất khử, axit nitric sẽ bị khử đến một số sản phẩm theo các phương trình sau :

$$NO_3^- + 2H^+ + e = NO_2 + H_2O$$
$$NO_3^- + 3H^+ + 2e = HNO_2 + H_2O$$
$$NO_3^- + 4H^+ + 3e = NO + H_2O$$
$$2\,NO_3^- + 10H^+ + 8e = N_2O + 5\,H_2O$$
$$2\,NO_3^- + 12H^+ + 10e = N_2 + 6H_2O$$
$$NO_3^- + 8H^+ + 6e = NH_3OH^+ + 2H_2O$$
$$NO_3^- + 10H^+ + 8e = NH_4^+ + 3H_2O$$

Tuy nhiên, sản phẩm nào là chủ yếu phụ thuộc vào nồng độ của axit, nhiệt độ của phản ứng, bản chất của chất tác dụng ...

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEM.QUYNHON

Tác dụng với kim loại

○ Hầu hết các kim loại đều phản ứng với HNO_3 loãng hoặc đặc trừ các kim loại platin (Pt), rodi (Rh), iridi (Ir), tantan (Ta), và vàng (Au) là không phản ứng.

○ Các kim loại Cr, Al, Fe, Co, Ni bị HNO_3 có khối lượng riêng d ≥1,45g/cm^3 (≥ 80%)thụ động hóa do tạo ra màng oxit mỏng không tan trong axit bảo vệ cho kim loại.

○ Những kim loại hoạt động mạnh đứng xa về phía trái trong dãy thế điện cực sẽ khử HNO_3 đến N_2O, N_2 , NH_2OH (dưới dạng NH_3OH^+ , NH_3 (ở dạng NH_4^+). Chẳng hạn:

- Zn có khuynh hướng chủ yếu tạo ra N_2O, nhưng với HNO_3 loãng tạo ra NH_3 hoặc hidroxylamin :

$$4Zn + 10HNO_3 = 4Zn(NO_3)_2 + N_2O\uparrow + 5H_2O$$
$$4Zn + 10HNO_3 = 4Zn(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + 3H_2O$$

- Fe tác dụng với dung dịch HNO_3 loãng có khối lượng riêng d = 1,034 - 1,115g/cm^3 tạo ra $Fe(NO_3)_2$:

$$4Fe + 10HNO_3 \text{ loãng} = 4Fe(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + 3H_2O$$

và với dung dịch HNO_3 có d > 1,115 g/cm^3 tạo ra $Fe(NO_3)_3$:

$$Fe + 4HNO_3 = 4Fe(NO_3)_3 + NO\uparrow + 2H_2O$$

- Với Sn, phản ứng xảy ra có phần phức tạp hơn, trong dung dịch loãng phản ứng xảy ra chậm tạo ra muối $Sn(NO_3)_2$ và NH_3 hoặc NH_2OH cùng với một số oxit nitơ khác

$$4Sn + 10HNO_3 = 4Sn(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + 3H_2O$$
$$3Sn + 8HNO_3 = 3Sn(NO_3)_2 + 2NO\uparrow + 4H_2O$$

nhưng lại phản ứng nhanh chóng với HNO_3 đặc tạo ra NO_2 và axit β-stanic dạng $xSnO_2.yH_2O$:

$$Sn + 4HNO_3 = H_2SnO_3 + 4NO_2\uparrow + H_2O$$

○ Những kim loại có hoạt tính hóa học yếu đứng xa về phía phải dãy thế điện cực sẽ khử HNO_3 thành NO hoặc NO_2. Chẳng hạn :

- Pb tan trong HNO_3 loãng có d = 1,1-1,2 g/cm^3 tạo ra khí NO, với HNO_3 đặc tạo ra khí NO_2 :

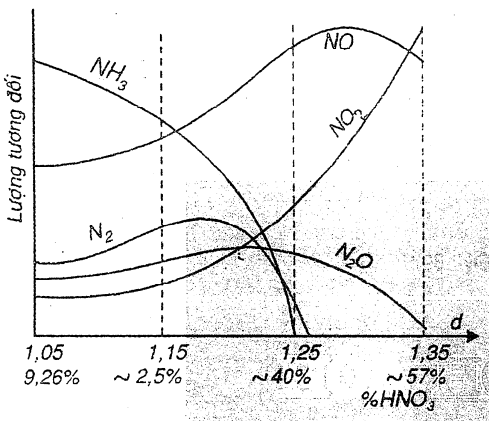
$$3Pb + 8HNO_3 = 3Pb(NO_3)_2 + 2NO\uparrow + 4H_2O$$
$$Pb + 4HNO_3 = Pb(NO_3)_2 + 2NO_2\uparrow + 2H_2O$$

- Cu và Ag cũng xảy ra phản ứng tương tự.
- Thủy ngân tác dụng với HNO_3 loãng tạo ra $Hg_2(NO_3)_2$, còn với HNO_3 đặc tạo ra $Hg(NO_3)_2$:

$$6Hg + 8HNO_3 = 3Hg_2(NO_3)_2 + 2NO\uparrow + 4H_2O$$
$$Hg + 4HNO_3 = Hg(NO_3)_2 + 2NO_2\uparrow + 2H_2O$$

Phụ chú 110 . ○ Không nên cho rằng khi tác dụng với một chất khử là kim loại hoặc chất khử nói chung, sản phẩm khử HNO_3 là một chất duy nhất nào đó, mà thực tế tạo ra hỗn hợp nhiều sản phẩm khử khác nhau trong đó có một sản phẩm chính với lượng nhiều hơn

WWW.FACEBOOK.COM/DELETHIQUYNHON



Hình 81. Sản phẩm khử HNO_3 bằng Fe

◦ Từ các đường cong trên hình 81 minh họa cho thấy khi Fe tác dụng với HNO_3 thì sản phẩm khử phụ thuộc vào nồng độ của axit. Chẳng hạn:

– Với dung dịch $HNO_3 \approx 9,26\%$ ($d = 1,05$ g/cm^3) sản phẩm chủ yếu là NH_3 (dạng NH_4^+) và khí NO, ngoài ra còn có một lượng nào đó là các khí N_2, N_2O, NO_2.

Với dung dịch $\approx 40\%$ ($d = 1,25$ g/cm^3) sản phẩm chính là NO và NO_2 ngoài ra còn có một lượng nhỏ khí N_2, không còn có NH_3.

Với dung dịch $\approx 57\%$ ($d = 1,45$ g/cm^3) sản phẩm chính là hỗn hợp gồm NO_2 và NO.

• ***Chức bazơ*** của HNO_3 được thể hiện khi cho tác dụng với HF lỏng và một vài axit khác. Trong các trường hợp đó HNO_3 phân ly thành cation nitroni NO_2^+. Ví dụ:

$$HNO_3 + HF \rightleftarrows H_3O^+ + NO_2^+ + 2F^-$$

$$HNO_3 + 2HClO_4 \rightleftarrows H_3O^+ + NO_2^+ + 2ClO_4^-$$

$$HNO_3 + 2H_2SO_4 \rightleftarrows H_3O^+ + NO_2^+ + 2HSO_4^-$$

◦ Các phản ứng trên đều do tính oxi hóa của ion NO_3^- trong môi trường axit, nhưng khi đun nóng trong môi trường kiềm với bột Zn hoặc bột Al ion NO_3^- có thể bị khử đến NH_3:

$$8Al + 3NaNO_3 + 5NaOH + 2H_2O = 8NaAlO_2 + 3NH_3 \uparrow$$

$$4Zn + NaNO_3 + 7NaOH = 4Na_2ZnO_2 + NH_3 \uparrow + 2H_2O$$

Tác dụng với phi kim

◦ Nhiều phi kim rắn như C, P, As, S, I, tác dụng với HNO_3 đặc cũng tạo ra khí NO_2 và với dung dịch loãng cũng tạo ra khí NO, bản thân phi kim bị oxi hóa tạo ra oxi axit ứng với bậc oxi hóa cao của phi kim đó, ví dụ:

$$C + 4HNO_{3\ đặc} = 4NO_2 \uparrow + CO_2 \uparrow + 2H_2O$$

$$S + 6HNO_{3 đặc} = H_2SO_4 + 6NO_2 \uparrow + 2H_2O$$

Với $P \rightarrow H_3PO_4$; $As \rightarrow H_3AsO_4$; $I_2 \rightarrow HIO_3$

$$S + 2HNO_{3\ loãng} = H_2SO_4 + 2NO \uparrow$$

◦ Một hỗn hợp gồm HNO_3 và H_2 cho qua chất xúc tác là platin nung nóng tạo ra NH_3:

$$HNO_3 + 4H_2 = NH_3 + 3H_2O$$

Tác dụng với hợp chất khác

◦ Axit nitric oxi hóa được nhiều hợp chất như:

- Oxi hóa các hợp chất Sn(II) thành hidroxylamin:

$$3Sn^{2+} + NO_3^- + 8H^+ = 3Sn^{4+} + NH_3OH^+ + 2H_2O$$

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEMQUYNHON

- Oxi hóa được các hợp chất Fe(II) thành hợp chất Fe(III) và khí NO. Khi dư ion Fe^{2+} sẽ kết hợp với phân tử NO tạo ra ion nitrozo màu nâu :

$$3Fe^{2+} + NO_3^- + 4H^+ = 3Fe^{3+} + NO\uparrow + 2H_2O$$

$$Fe^{2+} + NO = [Fe(NO)]^{2+} \text{ (ion nitrozo sắt II)}$$

- Oxi hóa ion SO_3^{2-} hoặc khí sunfurơ thành muối sunfat hoặc H_2SO_4 :

$$SO_3^{2-} + 2NO_3^- + 2H^+ = SO_4^{2-} + 2NO_2\uparrow + H_2O$$

$$SO_2 + HNO_3 = H_2SO_4 + 2NO_2$$

- Oxi hóa H_2S thành S :

$$3H_2S + 2HNO_3 = 3S + 2NO\uparrow + 4H_2O$$

- HNO_3 đặc đã oxi hóa HCl tạo ra khí Cl_2 và NOCl :

$$HNO_3 + 3HCl \rightleftharpoons NOCl + Cl_2\uparrow + 2H_2O$$

Hỗn hợp gồm 1 thể tích HNO_3 đặc có khối lượng riêng 1,38-1,41g / cm^3 và 3 thể tích HCl đặc có khối lượng riêng 1,19 g / cm^3 gọi là ***hỗn hợp nước cường thủy***. Trong một số trường hợp người ta pha nước cường thủy từ các dung dịch axit loãng hơn. Nước cường thủy là chất lỏng ăn da mạnh, không màu, nhanh chóng hóa vàng , hôi mùi clo.

Nước cường thủy có tính oxi hóa mạnh, hòa tan được một số kim loại trơ như Pt, Au mà những kim loại này không tan trong axit thành phần. Trong phòng thí nghiệm điều chế nước cường thủy theo tỉ lệ thể tích dung dịch HNO_3 so với thể tích dung dịch HCl khoảng 1 : 3,6.

Phản ứng hòa tan Pt, Au do tác dụng với clo mới sinh tạo ra các ion phức $AuCl_4^-$ và $PtCl_6^{2-}$:

$$Au + HNO_3 + 3HCl = AuCl_3 + NO\uparrow + 2H_2O$$

$$AuCl_3 + HCl = H[AuCl_4]$$

tổng quát là :

$$Au + HNO_3 + 4HCl = H[AuCl_4] + NO\uparrow + 2H_2O$$

tương tự với Pt :

$$3Pt + 4HNO_3 + 18HCl = 3H_2[PtCl_6] + 4NO\uparrow + 8H_2O$$

- Một phản ứng quan trọng của HNO_3 là ***phản ứng nitro hóa*** khi cho HNO_3 đặc tác dụng với chất hữu cơ có mặt H_2SO_4 đặc làm xúc tác, thay thế nguyên tử H trong phân tử chất hữu cơ bằng nhóm nitroni NO_2^+ tạo ra hợp chất nitro có màu vàng, chẳng hạn phản ứng tạo thành nitrobenzen, nitroanilin , nitroxenlulozơ, nitroglixerin ...

$$C_6H_5{-}H + HONO_2 \xrightarrow{H_2SO_4 \text{ đặc}} C_6H_5{-}NO_2 + H_2O$$

Da động vật khi tiếp xúc với HNO_3 đặc tạo ra những vết màu vàng do tạo ra hợp chất nitro.

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEM.QUYNHON

Điều chế HNO_3

Trong công nghiệp, axit nitric được điều chế theo các phương pháp sau :

- Phương pháp oxi hóa amoniac tổng hợp.
- Phương pháp nitrat (xem phụ chú 111).
- Phương pháp hồ quang (xem phụ chú 111).

Phương pháp oxi hóa amoniac tổng hợp là phương pháp chủ yếu hiện nay được dùng để sản xuất HNO_3 trong công nghiệp.

- Nguyên tắc của phương pháp là dùng oxi của không khí dư, oxi hóa NH_3 tổng hợp từ N_2 và H_2 khi cho qua chất xúc tác Pt nung nóng ở 800^0C tạo ra khí NO, sau đó NO chuyển thành NO_2, khí này được nước hấp thụ tạo ra HNO_3. Tóm tắt theo sơ đồ :

$$NH_3 \xrightarrow[\text{3-8 atm ; } 800^0C]{+O_2\ ;\ (Pt)} NO \xrightarrow[\text{nhiệt độ thường}]{+O_2} NO_2 \xrightarrow{+H_2O} HNO_3$$

- Trong thực tế phản ứng

$$4NH_3 + 5O_2 = 4NO + 6H_2O$$

được thực hiện với các điều kiện cơ bản sau đây :

- Chất xúc tác được dùng cho quá trình oxi hóa là hợp kim của platin (Pt) với 5-10% rodi (Rh) kéo thành sợi nhỏ và dệt thành lưới mỏng. Hỗn hợp khí ban đầu được thổi mạnh qua lưới xúc tác đó.
- Áp suất được thực hiện trong khoảng từ 3-8 atm.
- Nhiệt độ ở 800-900^{0}C.

Hỗn hợp khí ban đầu gồm không khí và NH_3 không chứa quá 12% NH_3 theo thể tích và với các điều kiện như trên hiệu suất quá trình oxi hóa NH_3 vào khoảng 98% theo lý thuyết.

- Phản ứng oxi hóa NO thành NO_2 xảy ra tương đối chậm và phần nào do sự giảm tốc độ hòa tan NO_2 khi nồng độ HNO_3 tăng lên, nên việc tăng áp suất không chỉ có tác dụng nén mạnh hỗn hợp khí ban đầu qua chất xúc tác với tốc độ lớn , mà còn làm tăng sự oxi hóa NO và sự hấp thụ NO_2, do đó nồng độ HNO_3 có thể đạt đến 65% ở 10 atm.
- Loại axit có nồng độ cao hơn (axit bốc khói) không thể thu được bằng phương pháp chưng cất thông thường trực tiếp từ dung dịch loãng, do có hỗn hợp đồng sôi ở $69,2^0C$. Loại axit này được điều chế bằng cách cho H_2O hoặc dung dịch HNO_3 loãng tác dụng với N_2O_4 lỏng với O_2 ở áp suất 50 atm và nhiệt độ 70^0C :

$$2N_2O_4 + O_2 + 2H_2O = 4HNO_3$$

sau đó chưng cất trong chân không .

- Trong phòng thí nghiệp người ta điều chế HNO_3 bằng các cách sau :

Cho H_2SO_4 đặc tác dụng với $NaNO_3$ đun nóng ở khoảng 120-170^{0}C :

$$NaNO_3 + H_2SO_4\ đặc = NaHSO_4 + HNO_3$$

WWW.LIBOOK.COM DAYKEMQUYNHON

- Để điều chế HNO_3 99% người ta chưng một hỗn hợp gồm HNO_3 thường với P_2O_5, chất lỏng thu được có màu đỏ nâu do lẫn NO_2, muốn đuổi hết khí NO_2 cần thổi không khí qua chất lỏng.

- Để điều chế HNO_3 100% người ta lại trộn HNO_3 99% với P_2O_5 với lượng đã tính trước.

Phụ chú 111. ◦ Phương pháp cổ điển để điều chế HNO_3 trong công nghiệp là ***phương pháp nitrat,*** bằng cách cho H_2SO_4 đặc đun nóng với $NaNO_3$. Trong thực tế đã khống chế phản ứng chỉ tạo ra $NaHSO_4$ (như phương trình đã nêu trên) mà không phải là Na_2SO_4, vì rằng để tạo ra Na_2SO_4 cần phải ở nhiệt độ cao, nếu vậy HNO_3 bị phân hủy mạnh đồng thời Na_2SO_4 tạo ra lại khó nóng chảy (885°C) rất khó lấy ra, trong khi $NaHSO_4$ lại dễ nóng chảy hơn và dễ tháo ra hơn. Chính hai nguyên nhân đó ta hiểu tại sao trong phương trình trên lại viết tạo thành $NaHSO_4$.

◦ ***Phương pháp hồ quang*** sản xuất HNO_3 trực tiếp từ không khí được thực hiện từ đầu thế kỷ 20 theo sơ đồ sau:

$$N_2 kk \xrightarrow[\text{hồ quang; } 4000^oC]{+O_2 \text{ kk}} NO \xrightarrow[\text{nhiệt độ thường}]{+O_2} NO_2 \xrightarrow{+H_2O} HNO_3$$

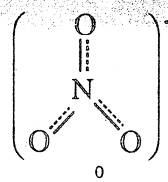
◦ Vì rằng phản ứng tổng hợp NO từ N_2 và O_2 là phản ứng thuận nghịch lại chỉ xảy ra ở nhiệt độ cao, nên người ta đã thực hiện bằng cách cho không khí nóng qua ngọn lửa hồ quang tạo ra giữa hai cực của một nam châm điện, ngọn lửa đạt đến 3500 - 4000°C. Với nhiệt độ đó đã tạo ra NO:

$$N_2 + O_2 \underset{\text{hồ quang}}{\overset{3500-4000^0C}{\rightleftarrows}} 2NO$$

sau đó làm lạnh nhanh xuống dưới 1200°C để hạn chế sự phân hủy ngược lại thành N_2 và O_2. Tiếp tục làm lạnh, NO hóa hợp với O_2 thành NO_2.

(3) Muối nitrat NO_3^-

◦ Muối tạo ra từ HNO_3 gọi là ***muối nitrat.*** Trong muối nitrat, ion NO_3^- có cấu tạo tam giác đều:



Với độ dài liên kết $d(N \leftrightarrow O) = 1,218\,\text{Å}$, góc $\angle(ONO) = 120^0C$, do vậy trong ion NO_3^- nguyên tử N ở trạng thái lai hóa sp^2, cả ba obitan lai hóa đều tham gia liên kết tạo thành ba liên kết σ với ba nguyên tử oxi. Obitan 2p còn lại ở nguyên tử N chỉ có 1 electron tạo ra 3 liên π không định vị với 3 nguyên tử oxi.

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEMQUYNHON

◎ Hầu hết các muối nitrat đều ***dễ tan trong nước***, trong đó một số muối kim loại hóa trị hai hoặc hóa trị ba tạo ra dạng muối ngậm nước.

◎ Các muối nitrat đều ***bị nhiệt phân hủy***. Quá trình nhiệt phân không xảy ra đồng đều đối với các muối nitrat mà phụ thuộc vào bản chất của cation. Về nguyên tắc, ban đầu tạo ra muối nitrit, sau đó phụ thuộc vào độ bền của muối nitrit và oxit kim loại mà sản phẩm thu được là khác nhau . Có thể tóm tắt như sau :

- Muối nitrat của những kim loại hoạt động (phía trái Mg trong dãy thế điện cực) tạo thành muối nitrit :

$$2NaNO_3 = 2NaNO_2 + O_2\uparrow$$

- Muối nitrat kim loại từ Mg đến Cu bị nhiệt phân thành oxit kim loại + NO_2 + O_2 :

$$2Pb(NO_3)_2 = 2PbO + 4NO_2\uparrow + O_2\uparrow$$

- Muối nitrat kim loại sau Cu bị nhiệt phân thành kim loại + NO_2 + O_2 :

$$2AgNO_3 = 2Ag + 2NO_2\uparrow + O_2\uparrow$$

◎ Do bị mất oxi ở nhiệt độ cao nên các muối nitrat ở trạng thái rắn nóng đều có ***tính oxi hóa mạnh***. Chẳng hạn oxi hóa ion Mn^{2+} đến ion manganat MnO_4^{2-} tạo ra muối nitrit :

$$MnSO_4 + 2KNO_3 + 2Na_2CO_3 = Na_2MnO_4 + 2KNO_2 + Na_2SO_4 + 2CO_2\uparrow$$

hoặc nung với bột nhôm :

$$6KNO_3 + 10Al = 6KAlO_2 + 2Al_2O_3 + 3N_2\uparrow$$

Hỗn hợp muối nitrat với chất cháy sẽ cháy rất nhanh và mãnh liệt.

◎ Trong dung dịch nước, muối nitrat cũng thể hiện tính oxi hóa nhưng mức độ thấp hơn , chẳng hạn :

- Trong môi trường axit thể hiện tính chất đó như trong dung dịch axit , ví dụ :

$$3Cu + 2NaNO_3 + 4H_2SO_4 = 3CuSO_4 + Na_2SO_4 + 2NO\uparrow + 4H_2O$$

- Trong môi trường trung tính hầu như không thể hiện tính oxi hóa.
- Trong môi trường kiềm, một số kim loại như Zn , Al sẽ khử muối nitrat đến NH_3 :

$$4Zn + NaNO_3 + 7NaOH = 4Na_2ZnO_2 + NH_3\uparrow + 2H_2O$$

$$Al + 3NaNO_3 + 5NaOH + 2H_2O = 8NaAlO_2 + 3NH_3\uparrow$$

Sản phẩm tạo ra trong dung dịch nước thực chất là các phức chất $Na_2[Zn(OH)_4]$ và $Na_3[Al(OH)_6]$.

Phụ chú 112. 1/ ◎ Thuốc súng đen là hỗn hợp gồm 68% KNO_3 + 15% S + 17% C, khi nổ phản ứng xảy ra khá phức tạp nhưng chủ yếu theo phương trình :

$$2KNO_3 + 2C + S = N_2 + 3CO_2 + K_2S$$

Ngoài ra còn có CO , K_2SO_4 , K_2S_2 , K_2CO_3 ...

◎ Khi thuốc súng đen cháy sinh ra sản phẩm là chất rắn nên khi nổ có khói đen.

2/ ◎ Trái lại, khi pyroxylin (một loại thuốc phá) cháy, không tạo ra khói nên gọi là thuốc nổ không khói. Pyroxylin là sản phẩm nitro hóa xenlulozơ :

$$(C_6H_{10}O_5)_n + 3nHONO_2 \text{ đặc} \rightarrow [C_6H_7O_2(ONO_2)_3]_n + 3nH_2O$$

Trinitrat xenlulozơ (*pyroxylin*)

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEMQUYNHON

◦ Phân tử pyroxylin không bền nên bị phân hủy theo sơ đồ :

$$2[C_6H_7O_2(ONO_2)_3]_n \xrightarrow{\text{cháy}} 3nN_2 + 9nCO + 3nCO_2 + 7nH_2O$$

Do quá trình phân hủy phát nhiệt, sự phát sinh tức thời một thể tích khí khá lớn từ một thể tích nhỏ của pyroxylin rắn nên công suất nổ khá cao.

Ứng dụng của HNO_3 và muối nitrat

◦ Axit nitric được dùng khá rộng rãi trong công nghiệp. Một lượng khá lớn dùng để sản xuất thuốc nhuộm, chất nổ, phân đạm, chất dẻo tổng hợp và trong một số ngành hóa học khác. Ngoài ra còn được dùng để hòa tan một số kim loại như Cu, Ag, Pb ... mà một số axit khác không có khả năng hòa tan hoặc hòa tan rất kém.

◦ Những muối nitrat được dùng rộng rãi là muối amoni nitrat, kali nitrat, natri nitrat canxi nitrat trong công nghiệp phân bón.

- Amoni nitrat dùng để sản xuất chất nổ amonan, amonit.
- Kali nitrat dùng để sản xuất thuốc nổ đen .
- Natri nitrat dùng để sản xuất HNO_3 bốc khói và sản xuất natri nitrit.

v.v...

Phụ chú 113. Ngoài hai axit quan trọng là HNO_2 và HNO_3, nitơ còn tạo ra một số axit khác như đã nêu

1/ ◦ *Axit hyponitrơ $H_2N_2O_2$* là sản phẩm khi cho axit nitrơ tác dụng với hidroxylamin

$$NH_2OH + HNO_2 = H_2N_2O_2 + H_2O$$

Có công thức cấu tạo

$$H–O–N=N–O–H$$

◦ Là chất rắn ở dạng tinh thể, màu trắng, dễ tan trong nước, tạo ra dung dịch *axit yếu 2 lần axit* với :

$$K_1 = 9.10^{-8} \text{ và } K_2 = 1.10^{-14}$$

◦ Có *tính oxi hóa và tính khử* đều yếu. Thế oxi hóa – khử chuẩn các qúa trình :

$$H_2N_2O_2 + 2H^+ + 2e \rightleftarrows N_2\uparrow + 2H_2O \qquad E^0 = +2,65V.$$

$$H_2N_2O_2 + 6H^+ + 4e \rightleftarrows 2(NH_3OH)^+ \qquad E^0 = +0,50V$$

$$2HNO_2 + 4H^+ + 4e \rightleftarrows H_2N_2O_2 + 2H_2O \qquad E^0 = +0,83V$$

chẳng hạn bị H mới sinh khử thành hidrazin :

$$H_2N_2O_2 + 6\underline{H} = N_2H_4 + 2H_2O$$

bị oxi không khí oxi hóa dần thành hỗn hợp gồm HNO_2 và HNO_3 :

$$2H_2N_2O_2 + 3O_2 = 2HNO_2 + 2HNO_3$$

hoặc bị $KMnO_4$ oxi hóa thành HNO_2 :

$$5H_2N_2O_2 + 4KMnO_4 + 6H_2SO_4 = 4MnSO_4 + 10HNO_2 + 2K_2SO_4 + 6H_2O$$

◦ Người ta cũng đã biết được muối trung hòa và muối axit của axit hyponitrơ như muối $NaHN_2O_2$ và muối $Na_2N_2O_2$. Các axit và muối đều bị nhiệt phân hủy.

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEMQUYNHON

2/ *Axit hyponitric* $H_2N_2O_3$ chưa biết được ở trạng thái tự do nhưng đã điều chế được một số muối như $Na_2N_2O_3$, $CaNO_3$, PbN_2O_3 . Với công thức suy đoán :

$$(HO)_2N\text{-}N{=}O \quad \text{hoặc} \quad HO\text{-}NH\text{-}NO_2$$

3/ ◦ *Axit hidronitrơ (còn gọi là axit nitroxylic)*: Khi cho Na tan trong NH_3 lỏng tác dụng với $NaNO_2$ tạo ra sản phẩm có thành phần $(Na_2NO_2)_n$, người ta cho rằng hợp chất đó ứng với công thức :

$$\begin{array}{c} Na - O - N - O - Na \\ | \\ Na - O - N - O - Na \end{array}$$

Axit này không điều chế được ở dạng tự do , muối nêu trên dễ bị phân hủy khi đun nóng trên 100^0C .

◦ Về hình thức người ta cũng xem axit hidronitrơ là dạng hidrat hóa của nitơ oxit : $2NO.\ 2H_2O$.

4/ Một axit khác của nitơ chưa được nghiên cứu nhiều là *axit hidronitric* tương ứng với công thức suy đoán là : H_2NO_3 và $H_4N_2O_6$. Bằng phương pháp nghiên cứu từ tính, người ta suy ra rằng ở trạng thái tinh thể ứng với công thức kép còn ở trạng thái dung dịch ứng với công thức đơn :

$$(HO)_2 - O = N - N = O - (OH)_2 \quad \text{và} \quad (HO)_2N = O$$

5/ ◦ Khi cho N_2O_5 tác dụng với H_2O_2 100% ở -80^0C tạo ra *axit penitric* có công thức là HNO_4 ($HO - O - NO_2$) . Là hợp chất không bền, dễ bị phân hủy và nổ ngay ở -30^0C.

◦ Trong dung dịch, axit đó cũng tạo ra khi cho H_2O_2 100% tác dụng với HNO_3 đặc theo phương trình :

$$H_2O_2 + HNO_3 \rightleftarrows HNO_4 + H_2O$$

7.13. Các oxiaxit của photpho

Photpho tao ra các oxi axit như sau :

- Axit hypophotphorơ	H_3PO_2	$(HO)H_2P{=}O$
- Axit metaphotphorơ	HPO_2	$(HO)P{=}O$
- Axit diphotphorơ	$H_4P_2O_5$	$(HO)_2P\text{-}O\text{-}P(OH)_2$
- Axit photphorơ	H_3PO_3	$(HO)_2HP{=}O$
- Axit hypophotphoric	$H_4P_2O_6$	$(HO)_2PO\text{-}PO(OH)_2$
- Axit metaphotphoric	HPO_3	$(HO)PO_2$
- Axit diphotphoric	$H_4P_2O_7$	$(HO)_2PO\text{-}O\text{-}PO(OH)$
- Axit triphotphoric	$H_5P_3O_{10}$	$(HO)_2PO\text{-}O\text{-}PO(OH)\text{-}O\text{-}PO(OH)_2$
- Axit orthophotphoric	H_3PO_4	$(HO)_3P{=}O$
- Axit peoxiphotphoric	H_3PO_5	$(HO)\text{-}O\text{-}O\text{-}P(OH)_2$
- Axit peoxidiphotphoric	$H_4P_2O_8$	$(HO)_2PO\text{-}O - O\text{-}PO(OH)_2$

ứng với công thức tổng quát :

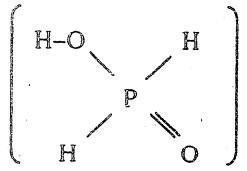
$$H_3PO_n \ (n = 2, 3, 4, 5) \text{ và } H_4P_2O_m \ (m = 5, 6, 7, 8).$$

Trong đó quan trọng nhất là axit hypophotphorơ, axit photphorơ, và axit photphoric.

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEM.QUYNHON

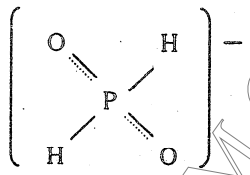
(1) Axit hypophotphorơ H_3PO_2 $H[H_2PO_2]$

○ Phân tử có cấu tạo :



(axit hypophotphorơ H_3PO_2)

và



(ion hypophotphit $H_2PO_2^-$)

○ Phân tử H_3PO_2 và ion $[H_2PO_2]^-$ có cấu trúc tứ diện lệch ứng với trạng thái lai hóa sp^3 của photpho, trong đó có một phần liên kết π .

○ Là chất rắn kết tinh màu trắng, nóng chảy ở 20^0C. Tiếp tục đun nóng thêm sẽ bị phân hủy . Dễ tan trong nước.

○ Mặc dù phân tử có ba nguyên tử H nhưng chỉ có một nhóm OH liên kết với nguyên tử P, nên axit hypophotphorơ ***là axit đơn chức***, trong dung dịch có tồn tại cân bằng

$$H[H_2PO_2] + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + [H_2PO_2]^- \quad (K = 7{,}9.10^{-2})$$

(Ion hypophotphit)

Là axit mạnh , tương đương nấc điện ly thứ hai của H_2SO_4 ($K_2 = 2.10^{-2}$)

○ Axit hypophotphorơ và muối hypophotphit đều có ***tính khử mạnh***, khử được nhiều ion kim loại yếu thành kim loại như :

$$H_3PO_2 + 2CuSO_4 + 2H_2O = 2Cu + 2H_2SO_4 + H_3PO_4$$

$$NaH_2PO_2 + NiCl_2 + H_2O = Ni + NaH_2SO_3 + 2HCl$$

Một số ion kim loại khác như Au^{3+}, Pt^{2+}, Pd^{2+}, Hg^{2+}, Bi^{2+} cũng có phản ứng xảy ra tương tự.

○ Hầu như không thể hiện tính oxi hóa, nhưng nếu đun nóng ở trạng thái rắn hoặc dung dịch trong nước xảy ra phản ứng tự oxi hóa – khử :

$$3H_3PO_2 = PH_3\uparrow + 2H_3PO_3$$

$$2H_3PO_2 + 3H_2O = 3H_2\uparrow + H_3PO_3 + H_3PO_4$$

○ Axit hypophotphorơ có thể được điều chế bằng cách cho muối bari tác dụng với H_2SO_4 :

$$Ba(H_2PO_2)_2 + H_2SO_4 = BaSO_4\downarrow + 2H_3PO_2$$

○ Các muối hypophotphit đều là chất dễ tan trong nước , được điều chế bằng cách cho photpho trắng tác dụng với dung dịch kiềm :

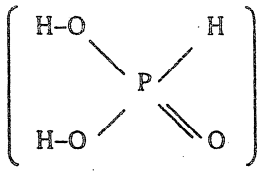
$$P_4 + 3KOH + 3H_2O = PH_3\uparrow + 3K[H_2PO_2]$$

$$2P_4 + 3Ba(OH)_2 + 6H_2O = 2PH_3\uparrow + 3Ba(H_2PO_2)_2$$

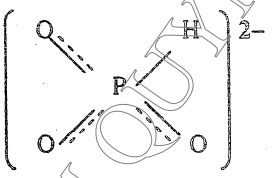
WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEM.QUYNHON

(2) *Axit photphorơ* H_3PO_3 $H_2[HPO_3]$

- Phân tử có cấu tạo :



và



(Axit photphorơ H_3PO_3) (Ion photphit HPO_3^{2-})

- Phân tử cũng có cấu trúc tứ diện lệch ứng với trạng thái lai hóa sp^3 của nguyên tử P , nhưng mức độ liên kết π nhiều hơn so với axit hypophotphorơ.
- Là chất kết tinh màu trắng , nóng chảy ở 74^0C , chảy rữa trong không khí và dễ tan trong nước .
- Mặc dù phân tử có ba nguyên tử H nhưng chỉ có *hai chức axit*, trong dung dịch có cân bằng :

$$H_2[HPO_3] + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + H[HPO_3]^- \qquad (K_1 = 1{,}6.10^{-2})$$
$$H[HPO_3]^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + [HPO_3]^- \qquad (K_2 = 2{,}0.10^{-7})$$

- Axit photphorơ và muối photphit đều có *tính khử mạnh*, khử được các ion kim loại kém hoạt động tạo thành kim loại như :

$$CuSO_4 + H_3PO_3 + H_2O = Cu + H_3PO_4 + H_2SO_4$$
$$HgCl_2 + H_3PO_3 + H_2O = Hg + H_3PO_4 + HCl$$

- Khi đun nóng axit khan hoặc dung dịch đặc, H_3PO_3 bị *nhiệt phân hủy* theo phương trình :

$$4H_3PO_3 \xrightarrow{200^0C} PH_3 + 3H_3PO_4$$

- Người ta cũng biết được các muối photphit trung tính và cả muối axit như :

$Na_2[HPO_3].5H_2O$; $NaH[HPO_3].2{,}5\,H_2O$

(Muối trung tính) (muối axit)

Các muối photphit đều khó tan trong nước trừ photphit các kim loại kiềm là dễ tan.

- Axit photphorơ được điều chế bằng cách thủy phân PCl_3 :

$$PCl_3 + 3H_2O = H_3PO_3 + 3\,HCl$$

- Các muối photphit được điều chế bằng cách cho P_2O_3 tác dụng với bazơ :

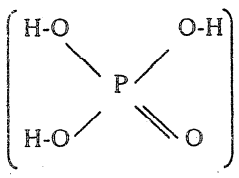
$$P_2O_3 + 4NaOH = 2Na_2HPO_3 + H_2O$$

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEM.QUYNHON

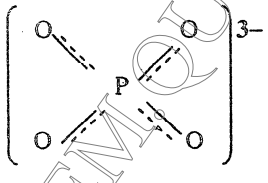
(3) Axit orthophotphoric H_3PO_4

Đặc điểm cấu tạo phân tử và tính chất lý học của H_3PO_4

- Phân tử có cấu tạo :



và



(Axit photphoric H_3PO_4) (Ion photphat PO_4^{3-})

- Phân tử có cấu tạo dạng hình bốn mặt có d(P ⟷ O) = 1,52Å ; d(P ⟷ OH) = 1,57Å góc ∠(O=POH) = 112^0 ; góc ∠ (HO-P-OH) = 106^0.
- Ở trạng thái rắn và lỏng có tạo ra liên kết H giữa các phân tử nên có độ nhớt cao
- Là chất rắn tinh thể không màu, chảy rữa trong không khí. Nóng chảy ở 41,75^{0}C. Ở trạng thái lỏng có khuynh hướng chậm đông, là chất lỏng thể xirô không màu, không mùi, khối lượng riêng 1,88g/cm^3 không độc.
- Dung dịch 48% có độ dẫn điện cao nhất.

Bảng 71

Khối lượng riêng và nồng độ của dung dịch axit orthophotphoric ở 20^{0}C

Khối lượng riêng g/cm^3	g/100ml dung dịch	mol/lít	Khối lượng riêng g/cm^3	g/100ml dung dịch	mol/lít
1,00	0,296	0,03	1,50	68,10	10,42
1,05	9,43	1,01	1,55	72,95	11,53
1,10	17,87	2,00	1,60	77,60	12,67
1,15	25,57	3,00	1,65	82,08	13,82
1,20	32,75	4,01	1,70	86,38	14,98
1,25	39,49	5,04	1,75	90,54	16,16
1,30	45,88	6,09	1,80	94,57	17,37
1,35	51,84	7,14	1,85	98,48	18,60
1,40	57,54	8,22	1,87	100,00	19,08
1,45	62,98	9,32			

Tính chất hóa học của axit orthophotphoric

- Trong dung dịch nước là ***axit có độ mạnh trung bình***, hằng số ion hóa :

$$K_1 = 7,6.10^{-3} \quad K_2 = 6,2.10^{-8} \quad K_3 = 4,4.10^{-13}$$

Có đầy đủ tính chất của một axit như tác dụng với kim loại oxit bazơ, bazơ, muối ... tạo ra các muối hidrophotphat, dihirophotphat và photphat.

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEMQUYNHON

◎ So với các axit H_3PO_2 và H_3PO_3 , axit photphoric có độ bền cao hơn do trong phân tử có số liên kết π nhiều hơn.

Phụ chú 114. ◎ H_3PO_4 còn thể hiện ***tính lưỡng tính*** khi tác dụng với axit rất mạnh như $HClO_4$ khan xảy ra theo phương trình :

$$PO(OH)_3 + HClO_4 = [P(OH)_4]ClO_4$$

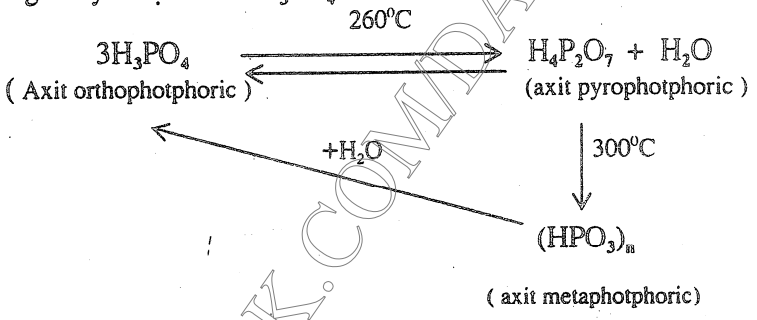
◎ Hợp chất $[P(OH)_4]ClO_4$ là một muối kết tinh không màu, nóng chảy ở ≈ 27°C .

◎ Ở trạng thái rắn, lỏng, và trạng thái hòa tan, H_3PO_4 ***không thể hiện tính oxi hóa.***

◎ Khi đun nóng dung dịch trên 150°C không thu được H_3PO_4 100% mà bắt đầu mất dần nước liên kết.

Đun nóng đến 260°C chuyển thành axit diphotphoric $H_4P_2O_7$ (axit pyrophotphoric), khi để nguội hoặc đun nóng (có mặt của axit mạnh) axit diphotphoric chuyển lại thành axit orthophotphoric.

Đun nóng đến 300°C, axit diphotphoric chuyển thành axit metaphotphoric $(HPO_3)_n$ axit này cũng chuyển lại thành H_3PO_4 :



◎ ***Axit metaphotphoric*** là hợp chất trùng hợp có thành phần $(HPO_3)_n$, n có giá trị trong khoảng từ 2 đến 6; là chất rắn dạng thủy tinh không màu, nóng chảy ở 40°C.

Dạng phổ biến là ***axit tetrametaphotphoric*** có thành phần $(HPO_3)_4$, tính axit thể hiện khá mạnh, hằng số ion hóa :

$$K_3 = 9.10^{-3} \qquad K_4 = 2.10^{-3}$$

Chỉ có muối metaphotphat kim loại kiềm là tan, các muối còn lại không tan.

◎ ***Axit pyrophotphoric*** (axit diphotphoric; axit diorthophotphoric) có thành phần $H_4P_2O_7$ cũng là chất rắn tinh thể trong suốt như thủy tinh, không màu, không mùi, nóng chảy ở 61°C, dễ tan trong nước , là axit đa chức, 4 lần axit với hằng số ion hóa :

$$K_1 = 3{,}0.10^{-2} \quad K_2 = 4{,}4.10^{-3} \quad K_3 = 2{,}5.10^{-7} \quad K_4 = 5{,}6.10^{-10}$$

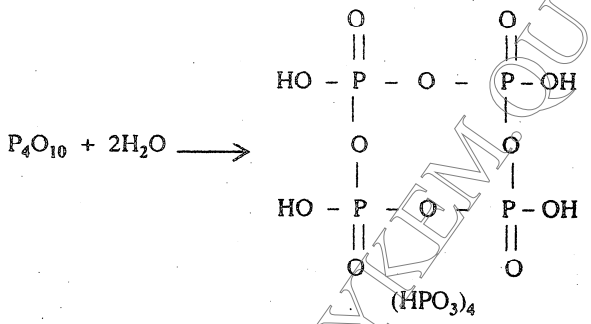
Mặc dù có 4 chức axit nhưng người ta chỉ biết được hai loại muối là muối axit dihidrodiphotphat có chứa anion $[H_2P_2O_7]^{2-}$ và muối diphotphat có chứa anion $[P_2O_7]^{4-}$ chẳng hạn $M_2H_2P_2O_7$ và $M_4P_2O_7$ (M là cation hóa trị 1).

Chỉ có muối axit và muối trung tính của kim loại kiềm mới dễ tan trong nước.

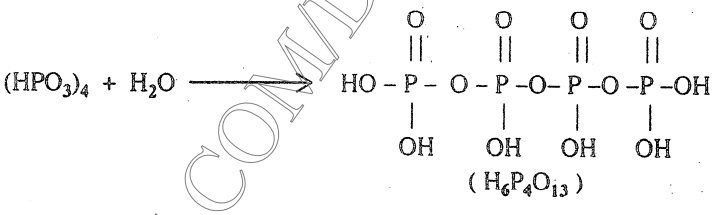
WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEMQUYNHON

Phụ chú 115. Người ta cũng đã xem các dạng axit photphoric đều là dạng hidrat hóa của anhidrit photphoric. Quá trình hidrat hóa đó khá phức tạp, có thể đơn giản như sau :

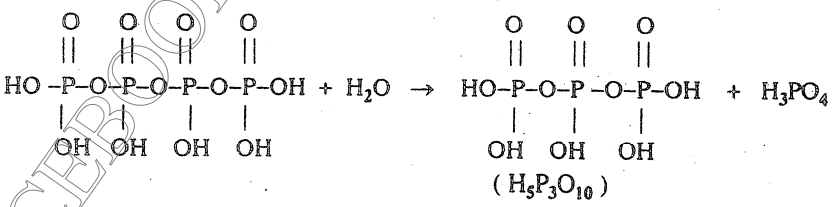
- Giai đoạn đầu tạo ra ***axit tetrametaphotphoric*** :



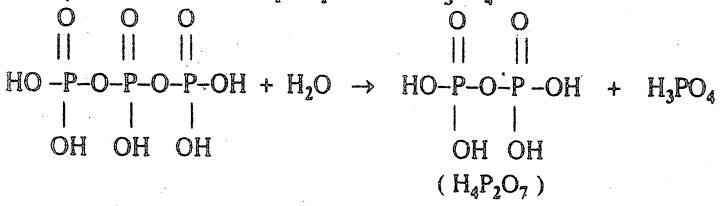
- Tiếp tục hidrat hóa tạo ra ***axit tetraorthophotphoric*** :



- Xa hơn , hidrat hóa axit $H_6P_4O_{13}$ tạo ra ***axit triorthophotphoric*** và H_3PO_4 :

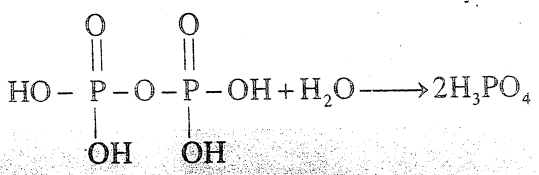


- Sau đó tạo thành ***axit diorthophotphoric*** và H_3PO_4 :



WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEMQUYNHON

- Sự hidrat hóa cuối cùng tạo ra *axit orthophoric:*



- Để phân biệt axit orthophotphoric với axit metaphotphoric và axit pyrophotphoric người ta cho 3 chất (hoặc muối tương ứng) tác dụng với dung dịch $AgNO_3$:

$$[PO_4]^{3-} + Ag^+ = Ag_3PO_4 \downarrow \text{vàng}$$

$$(HPO_3)_n + nAg^+ = nAgPO_3 \downarrow \text{trắng}$$

$$[P_2O_7]^{4-} + 4Ag^+ = Ag_4P_2O_7 \downarrow \text{trắng}$$

Hai chất còn lại cho tác dụng với lòng trắng trứng, axitmetaphotphoric làm đông lòng trắng trứng còn axit pyrophotphoric thì không có khả năng đó.

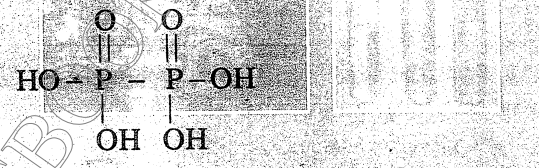
- *Axit diphotphorơ $H_4P_2O_5$.* Axit này không điều chế được ở dạng tự do, nhưng biết được muối tương ứng khi nung nóng muối natri hidrophotphit NaH_2PO_3 ở 160°C trong chân không:

$$2NaH_2PO_3 = Na_2H_2P_2O_5 + H_2O$$

Các dung dịch muối diphotphit đều bền ở điều kiện thường nhưng khi đun sôi bị phân hủy.

- *Axit metaphotphorơ HPO_3* cũng chưa tách được ở trạng thái tự do, chỉ mới điều chế được muối của axit đó.

- *Axit hypophotphoric $H_4P_2O_6$* có cấu tạo



Là chất rắn dạng tinh thể, không màu, dạng hidrat có thành phần $H_4P_2O_6.2H_2O$, nóng chảy ở 62°C. Trạng thái khan nóng chảy ở 72°C. Là axit có độ mạnh trung bình 4 lần axit, hằng số ion hóa:

$K_1 = 6,3.10^{-3}$ $K_2 = 1,6.10^{-3}$ $K_3 = 5,4.10^{-8}$ $K_4 = 9,3.10^{-11}$

Bền ở nhiệt độ thường nhưng bị phân hủy khi đun nóng:

$$H_4P_2O_6 + H_2O = H_3PO_3 + H_3PO_4$$

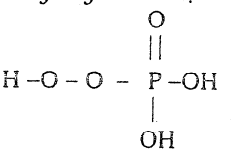
Axit hypophotphoric bị các chất oxi hóa mạnh như $KMnO_4$... oxi hóa đến H_3PO_4:

$$5H_4P_2O_6 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 + 2H_2O = 10H_3PO_4 + 2MnSO_4 + K_2SO_4$$

Các muối hypophotphat không có màu, khó tan trong nước trừ hypophotphat kim loại kiềm.

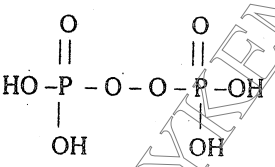
WWW.FACEBOOK.COM/TAILIEU.QUYNHON

- *Axit peoxiphotphoric* H_3PO_5 có cấu tạo



Axit và muối đều ít bền , ít được nghiên cứu , có tính oxi hóa .

- *Axit peoxidiphotphoric* $H_4P_2O_8$ có cấu tạo



được tạo ra khi cho axit photphoric tác dụng với H_2O_2 . Có tính oxi hóa .

Điều chế axit orthophotphoric

Được điều chế bằng các phương pháp sau :

- Dạng nguyên chất điều chế bằng cách dùng HNO_3 oxi hóa photpho đỏ :

$$3P \text{ đỏ} + 5HNO_3 + 2H_2O = 3H_3PO_4 + 5NO\uparrow$$

- Cho P_2O_5 hoặc PCl_5 tác dụng với H_2O :

$$P_2O_5 + 3H_2O = 2H_3PO_4$$

- Trong công ngiệp điều chế bằng cách cho $Ca_3(PO_4)_2$ thiên nhiên tác dụng với H_2SO_4 :

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3H_2SO_4 = 3CaSO_4\downarrow + 2H_3PO_4$$

Tách $CaSO_4$ thu được dung dịch H_3PO_4. Tuy nhiên phương pháp này thu được H_3PO_4 có chất lượng thấp, vì các tạp chất trong quặng ban đầu tạo được sunfat và photphat tan đều chuyển hết vào dung dịch H_3PO_4.

- Trong phòng thí nghiệm điều chế dạng tinh khiết bằng cách cho dung dịch muối $Na_2HPO_4.5H_2O$ tinh khiết, làm lạnh và bão hòa bằng hidro clorua đến khi thu được chất lỏng bốc khói :

$$Na_2HPO_4 + 2HCl = H_3PO_4 + 2NaCl$$

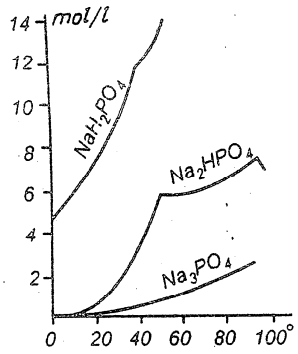
NaCl thoát ra hầu như không tan trong dung dịch bão hòa HCl. Lọc, làm bay hơi nước lọc đến khi thu được thể sirô đặc sệt có chứa H_3PO_4.

Muối photphat

- Axit H_3PO_4 tạo ra ba dạng muối là *dihidrophotphat* có chứa anion $[H_2PO_4]^-$

WWW.AEBOOK.COM.DA YKEM.QUYNHON

(NaH_2PO_4); muối ***hidrophotphat*** có chứa anion $[HPO_4]^{2-}$ (Na_2HPO_4) và muối ***photphat trung hòa*** chứa anion $[PO_4]^{3-}$ (Na_3PO_4). Nói chung các muối photphat đều không màu và có độ hòa tan khác nhau.



Hình 82. **So sánh độ tan các muối phoptphat kim loại kiềm (mol / lit)**

- Muối dihidrophophat của đa số kim loại đều dễ tan trong nước. Trong số muối hidrophotphat chỉ có hidrophotphat kim loại kiềm và amoni dễ tan, hidrophotphat các kim loại khác không tan trong nước, nhưng tan được trong axit hữu cơ; muối photphat kim loại kiềm dễ tan trong nước, muối photphat kim loại khác không tan trong nước nhưng tan trong axit vô cơ mạnh. Tích số tan một số muối photphat khó tan dẫn ra ở bảng 72.

Bảng 72

Tích số tan của một số muối photphat

Muối	Tích số tan	Muối	Tích số tan	Muối	Tích số tan
Tl_3PO_4	$6,7.10^{-8}$	$AlPO_4$	$5,7.10^{-19}$	$Ca_3(PO_4)_2$	$2,0.10^{-29}$
Li_3PO_4	$3,2.10^{-9}$	Ag_3PO_4	$1,3.10^{-20}$	$Sr_3(PO_4)_2$	$1,0.10^{-31}$
$Mg_3(PO_4)_2$	$1,0.10^{-13}$	$FePO_4$	$1,3.10^{-22}$	$Ba_3(PO_4)_2$	$6,0.10^{-39}$
$CrPO_4$	$1,0.10^{-17}$	$BiPO_4$	$1,3.10^{-23}$	$Pb_3(PO_4)_2$	$1,3.10^{-43}$

- Quá trình nhiệt phân muối của axit H_3PO_4 khá phức tạp. Khi nung muối hidrophotphat chuyển thành muối diphotphat:

$$2K_2HPO_4 \xrightarrow{t^0C} K_4P_2O_7 + H_2O$$

Nung muối dihidrophotphat chuyển thành muối metaphotphat :

$$KH_2PO_4 \xrightarrow{t^0C} K_2H_2P_2O_7 \xrightarrow{t^0C} (KPO_3)_3 \xrightarrow{t^0C} KPO_3$$

K_2HPO_4: kali hidrophophat ; $K_4P_2O_7$: kali diphotphat; kali pyrophotphat ; KH_2PO_4 : kali dihidrophotphat $K_2H_2P_2O_7$: kali dihidrodiphotphat ; $(KPO_3)_3$: kali trimetaphotphat ; KPO_3 : kali metaphotphat.

- Các muối photphat của kim loại kiềm được điều chế bằng cách cho H_3PO_4 tác dụng với hidroxit hoặc muối cacbonat kim loại kiềm :

$$H_3PO_4 + 2NaOH = NaH_2PO_4 + H_2O$$

$$H_3PO_4 \text{ (dd 20\%)} + Na_2CO_3 \text{ (dd bão hòa)} = Na_2HPO_4 + CO_2\uparrow + H_2O$$

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEMQUYNHON

ứng dụng của H_3PO_4 và muối photphat

◦ Axit photphoric tinh khiết được dùng chủ yếu trong công nghiệp thực phẩm; axit kỹ thuật dùng trong công nghiệp sản xuất phân lân; trong công nghiệp nhuộm, công nghiệp silicat (sản xuất men sứ).

◦ Các muối canxi dihidrophotphat có trong thành phần phân bón supephotphat đơn hoặc supephotphat kép; muối $CaHPO_4.H_2O$ là thành phần chính của phân bón prexipitat các muối $NH_4H_2PO_4$ và $(NH_4)_2HPO_4$ là thành phần chính của phân amophot.

◦ Các muối Na_3PO_4, NaH_2PO_4 dùng để chuyển các ion Ca^{2+}, Mg^{2+}, Fe^{2+} trong nước cứng vào kết tủa thành nước mềm.

◦ Các muối Na_3PO_4, $Na_4P_2O_7$ dùng để chế chất tẩy rửa; muối $Na_5P_3O_{10}$ dùng trong công nghệ sản xuất bột giặt.

7.14. Hidroxit và oxiaxit của asen, antimon, bitmut

(1) Hidroxit $As(OH)_3$, $Sb(OH)_3$, $Bi(OH)_3$

◦ Các nguyên tố asen, antimon, bitmut hình thành các hidroxit dạng $X(OH)_3$ đều là những *hợp chất lưỡng tính*, tính axit giảm dần khi chuyển từ As đến Bi:

$$As(OH)_3 \qquad Sb(OH)_3 \qquad Bi(OH)_3$$

Tính axit giảm ↓ Tính bazơ ↗

◦ $As(OH)_3$ không tách được ở trạng thái tự do, chỉ biết được trong dung dịch nước, hằng số phân ly:

Dạng hidroxit (***asen hidroxit***):

$$As(OH)_3 \rightleftarrows [As(OH)_2]^+ + OH^- \qquad K_1 = 5.10^{-15}$$

Dạng axit (***axit asenơ***)

$$H_3AsO_3 + H_2O \rightleftarrows [H_2AsO_3]^- + H_3O^+ \qquad K_1 = 4.10^{-10}$$

$$[H_2AsO_3]^- + H_2O \rightleftarrows [HAsO_3]^{2-} + H_3O^+ \qquad K_2 = 7.10^{-13}$$

$$[HAsO_3]^{2-} + H_2O \rightleftarrows [AsO_3]^{3-} + H_3O^+ \qquad K_3 = 4.10^{-14}$$

Qua đó cho thấy chức axit và chức bazơ đều rất yếu, nhưng chức axit có phần vượt trội hơn chức bazơ, nên trong dung dịch, axit asenơ là một axit yếu, trong dung dịch nước thường ở dạng $H_3[As(OH)_6]$

◦ *Antimon hidroxit* $Sb(OH)_3$ là chất rắn màu trắng, không tan trong nước (tích số tan = 4.10^{-42}), là chất lưỡng tính, tan được trong dung dịch axit và dung dịch kiềm:

$$\underset{\text{(antimonhidroxit)}}{Sb(OH)_3} + 3HCl = SbCl_3 + 3H_2O$$

$$\underset{\text{(axit antimonơ)}}{Sb(OH)_3} + NaOH = Na[Sb(OH)_4]$$

WWW.DAYKEMQUYNHON.COM

◎ ***Bitmut hidroxit*** $Bi(OH)_3$ là chất rắn màu trắng, không tan trong nước (tích số tan = $3,2.10^{-40}$); có tính bazơ vượt trội hơn hẳn tính axit, có độ tan không đáng kể trong dung dịch kiềm mạnh và đặc, tan trong axit tạo thành muối Bi^{3+} :

$$Bi(OH)_3 + 3HCl = BiCl_3 + 3H_2O$$

◎ Phần đã tan trong dung dịch của $As(OH)_3$ và $Sb(OH)_3$ có thể đồng thời cùng phân ly theo sơ đồ sau :

$$X^{3+} + 3OH^- \rightleftharpoons X(OH)_3 \equiv H_3XO_3 \rightleftharpoons 3H^+ + [XO_3]^{3-}$$

◎ Sự điện ly axit cũng có thể xảy ra đồng thời mất một phân tử H_2O :

$$H_3XO_3 \rightleftharpoons H^+ + [XO_2]^- + H_2O$$

tạo thành muối của ***axit meta-asenơ*** ($HAsO_2$) và ***axit meta-antimonơ*** ($HSbO_2$).

◎ Các hidroxit $Sb(OH)_3$ và $Bi(OH)_3$ đều dễ bị mất nước một phần tạo ra hợp chất có chứa cation SbO^+ (ion antimonyl) và cation BiO^+ (bitmutyl) :

$$Sb(OH)_3 = SbO(OH) + H_2O$$
$$Bi(OH)_3 = BiO(OH) + H_2O$$

◎ Song song với sự giảm tính axit và tăng tính bazơ của các hidroxit, *tính khử* cũng giảm dần :

$As(OH)_3$ $\qquad$ $Sb(OH)_3$ $\qquad$ $Bi(OH)_3$

$\longrightarrow$

Tính khử giảm ↓

Cụ thể axit asenơ có tính khử mạnh trong môi trường kiềm và cả trong môi trường axit; axit antimonơ bị oxi hóa dễ trong môi trường kiềm, còn bitmut hidroxit chỉ bị oxi hóa trong môi trường kiềm mạnh .

◎ Do tính bazơ của $X(OH)_3$ tăng lên theo trật tự như đã nêu trên, nên độ bền của muối ứng với bậc oxi hóa +3 cũng tăng theo trật tự đó. Chẳng hạn, các muối của As^{3+} không tách ra được ở trạng thái tự do ; muối của Sb^{3+} chỉ tách được một số ít như $Sb(NO_3)_3$, $SbPO_4$ trong khi đó các muối của Bi^{3+} lại tách dễ dàng hơn như $Bi(NO_3)_3.5H_2O$ là chất không màu dễ kết tinh.

◎ Đặc trưng nhất cho axit asenơ là muối bạc asenit Ag_3AsO_3 là chất rắn màu vàng, không tan trong nước; với axit antimonơ lại là natri meta-antimonit $NaSbO_2$ không màu, khó tan trong nước , thoát ra khỏi dung dịch ở dạng tinh thể hidrat $NaSbO_2.3H_2O$.

◎ Axit asenơ được điều chế bằng cách hòa tan As_2O_3 trong nước :

$$As_2O_3 + 3H_2O = 2H_3AsO_3$$

◎ Các hidroxit $Sb(OH)_3$, $Bi(OH)_3$ được điều chế bằng phản ứng trao đổi khi cho muối tác dụng với axit hoặc kiềm :

$$Na_3[Sb(OH)_6] + 3HCl = Sb(OH)_3\downarrow + 3NaCl + 3H_2O$$
$$Na[Sb(OH)_4] + HCl = Sb(OH)_3\downarrow + NaCl + H_2O$$
$$Bi(NO_3)_3 + 3KOH = Bi(OH)_3\downarrow + 3KNO_3$$

www.facebook.com/DAYKEM.QUYNHON

(2) Oxiaxit của As(V) , Sb(V) , Bi(V)

Ở bậc oxi hóa +5, người ta đã biết được axit asenic, axit antimonic nhưng chưa biết được axit bitmutic.

- *Axit asenic* H_3AsO_4 là chất rắn dễ tan trong nước. Là axit có độ mạnh trung bình có hằng số điện ly :

$$K_1 = 6{,}0.10^{-3} \quad ; \quad K_2 = 1{,}05.10^{-7} \quad ; \quad K_3 = 3.10^{-12}$$

gần với độ mạnh của axit H_3PO_4.

- *Axit antimonic* là axit yếu ($K_1 = 4.10^{-5}$) ở dạng kết tủa vô định hình màu trắng, không tan trong nước có thành phần $xSb_2O_5.yH_2O$ không xác định mà phụ thuộc vào điều kiện điều chế.

- Muối của axit asenic gọi là ***muối asenat*** có tính chất giống muối photphat. Khi nung nóng chuyển hóa dần tương tự muối photphat :

$$NaH_2AsO_4 \xrightarrow{90^0C} Na_2H_2As_2O_7 \xrightarrow{135^0C} Na_3H_2As_3O_{10} \xrightarrow{230^0C} (NaAsO_3)_n$$

- Muối đặc trưng nhất của axit asenic là muối bạc asenat có màu nâu socola không tan trong nước . Người ta thường dựa vào màu khác nhau của bạc asenit (Ag_2AsO_3), màu vàng của Ag_3AsO_4 để xác định hóa trị của asen trong dung dịch.

- Muối của axit antimonic gọi là ***muối antimonat*** thường là các dẫn xuất của axit hexahydroxylantimonat $H[Sb(OH)_6]$, ứng với dạng hidrat hóa của axit meta-antimonic $HSbO_3.3H_2O$.

- Các muối $Na[Sb(OH)_6]$ và $K[Sb(OH)_6]$ được sử dụng trong công nghiệp đồ gốm. Trong phân tích hóa học người ta đã dựa vào phản ứng tạo ra muối $Na[Sb(OH)_6]$ khó tan nhất của kim loại natri để nhận biết ion Na^+.

- Hiện nay chưa biết được một cách chính xác sự tồn tại của axit bitmutic $HBiO_3$ nhưng đã điều chế được một số muối bitmutat có thành phần gần với công thức $NaBiO_3$ (màu vàng), $KBiO_3$ (màu vàng), $Ca(BiO_3)_2.4H_2O$ (màu da cam), $AgBiO_3$ (màu đen).

- Khác với H_3PO_4 , các oxi axit của As, Sb, Bi ở bậc oxi hóa +5 đều có *tính oxi hóa mạnh*, tính chất đó tăng từ As^{+5} đến Bi^{+5} :

$$As^{+5} \qquad Sb^{+5} \qquad Bi^{+5}$$

$$\longrightarrow$$

tính oxi hóa tăng ↑

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEM.QUYNHON

cụ thể :

- Axit asenic và axit antimonic chỉ thể hiện khả năng oxi hóa trong môi trường axit. Trong điều kiện đó, axit asenic oxi hóa được HI thành I_2 nhưng axit antimonic lại oxi hóa được cả HCl thành Cl_2 :

$$H_3AsO_4 + 2HI \rightleftharpoons H_3AsO_3 + I_2 + H_2O$$

$$H[Sb(OH)_6] + 2HCl \rightleftharpoons H_3[Sb(OH)_6] + Cl_2\uparrow$$

- Các bitmutat không chỉ thể hiện tính oxi hóa trong môi trường axit mà còn thể hiện cả trong môi trường kiềm. Trong môi trường axit các bitmutat có thể oxi hóa muối Mn(II) thành $[MnO_4]^-$, muối Cr(III) thành $[Cr_2O_7]^{2-}$:

$$2Mn(NO_3)_2 + 5KBiO_3 + 16HNO_3 = 5Bi(NO_3)_3 + 2HMnO_4 + 5KNO_3 + 7H_2O$$

$$2Cr_2(SO_4)_3 + 6NaBiO_3 + 4H_2SO_4 = 3Bi_2(SO_4)_3 + 2Na_2Cr_2O_7 + Na_2SO_4 + 4H_2O$$

- Axit asenic và axit antimonic được điều chế bằng cách cho As và Sb tan trong HNO_3 :

$$3As + 5HNO_3 + 2H_2O = 3H_3AsO_4 + 5NO\uparrow$$

$$2xSb + 10xHNO_3 \text{ (đặc nóng)} + (y-5x)H_2O = xSb_2O_5.yH_2O + 10xNO_2\uparrow$$

- Muối bitmutat được điều chế bằng cách dùng Cl_2 hoặc Br_2 oxi hóa $Bi(OH)_3$ trong dung dịch kiềm đặc :

$$Bi(OH)_3 + Cl_2 + 3NaOH \text{ (đặc)} = NaBiO_3\downarrow + 2NaCl + 3H_2O$$

Hoặc dùng NaClO nay Na_2O_2 oxi hóa muối Bi^{3+} trong kiềm đặc :

$$Bi(NO_3)_3 + NaClO + 4NaOH \text{ (đặc)} = NaBiO_3\downarrow + NaCl + 3NaNO_3 + 2H_2O$$

****

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEMQUYNHON

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEM.QUYNHON

8. Các nguyên tố phi kim nhóm IVA: Cacbon và silic

Nội dung chủ yếu gồm :

1. Đặc điểm cấu tạo nguyên tử cacbon và silic.
2. Trạng thái thiên nhiên. Thành phần đồng vị các nguyên tố cacbon và silic.
3. Phương pháp điều chế cacbon và silic.
4. Thế oxi hóa – khử chuẩn cacbon và silic.
5. Tính chất lý học và ứng dụng của cacbon và silic.
6. Tính chất hóa học của cacbon và silic.
7. Các oxit và oxi axit của cacbon và silic.

WWW.FACEBOOK.COM/AYEM.QUYNHON

Mở đầu:

Nhóm IVA gồm các nguyên tố cacbon (C), silic (Si), gecmani (Ge), thiếc (Sn), chì (Pb).

Trong nhóm IVA, cacbon là một phi kim điển hình, silic là phi kim nhưng có nhiều tính chất của kim loại,nên được xếp vào hàng các nguyên tố bán kim. Các nguyên tố còn lại đều là những kim loại, nên trong chương này chỉ xét hai nguyên tố phi kim là cacbon và silic.

8.1. Nhận xét chung về hai nguyên tố cacbon và silic

(1) ◦ *Cacbon* là nguyên tố đã được con người tìm ra từ thời cổ đại, không biết tên người phát minh ra và cũng không biết dạng cacbon tinh khiết nào đã được tìm ra ban đầu.

◦ *Silic* là nguyên tố quan trọng trong thế giới vô sinh được Gay Luyxăc (J.Gay Lussac) và Tena (L.Thenard) tìm ra năm 1811, nhưng mãi đến 1825 mới được nhà khoáng vật học kiêm hóa học người Thụy Điển là Beczeliut (I. Berzelius) tách ra ở dạng đơn chất khi nung kali hexaflorosilicat với kali :

$$K_2SiF_6 + 4K \overset{\text{nung}}{=} 6KF + Si$$

(2) ◦ Cacbon kết tinh theo hai loại mạng tinh thể :

- Mạng lập phương có a = 3,56676 Å (dạng thù hình kim cương)
- Mạng lục phương có a = 2,4612Å và c = 6,7078 Å (dạng thù hình than chì).

◦ Silic kết tinh theo mạng lập phương (mạng tinh thể kim cương) có a =5,43035Å; nếu ở áp suất cao thì khối lập phương đó có a = 6,636 Å.

(3) Một số tính chất của cacbon và silic dẫn ra ở bảng 73.

(4) ◦ Do có tổng năng lượng ion hóa khá lớn nên cacbon và silic không thể mất bốn electron hóa trị để tạo thành ion C^{4+} và Si^{4+} ; mặt khác, độ âm điện không đủ lớn nên không thể kết hợp thêm electron để tạo nên ion C^{4-} và Si^{4-}.

◦ Vì vậy, muốn đạt cấu hình khí hiếm nguyên tử cacbon và silic phải tạo ra những cặp electron dùng chung, hình thành liên kết cộng hóa trị, nên trong các hợp chất của chúng có các bậc oxi hóa −4 , +2, +4.

◦ Trong nguyên tử silic có obitan d còn trống nên dễ tạo ra liên kết π kiểu "cho – nhận" $\pi_{p \rightarrow d}$ giữa cặp electron tự do của một nguyên tố nào đó đặt vào obitan còn trống của

WWW.HEACBOOK.COM DẠY KÈM QUY NHƠN

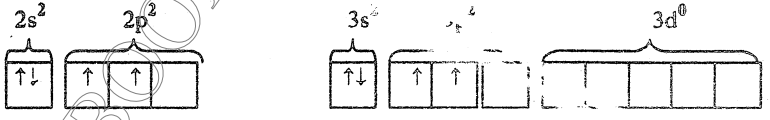
Bảng 73

Một số đặc điểm của nguyên tử cacbon và silic

Đặc điểm	Cacbon	Silic
Ký hiệu	C	Si
Số thứ tự	6	14
Nguyên tử khối (đvC)	12,01	28,09
Phân bố electron	2/4	2/8/4
Electron hóa trị	$2s^2.2p^2$	$3s^2.3p^2$
Cấu hình electron	$[He]2s^2.2p^2$	$[Ne]3s^2.3p^2$
Bán kính cộng hóa trị (Å)	0,77	1,17
Bán kính X^{4+} (Å) (a)	0,15	0,41
Bán kính X^{4-} (Å) (a)	2,60	2,71
Ái lực electron (eV)	1,24	1,46
Năng lượng ion hóa (eV)	$I_1 = 11,26$ $I_2 = 24,37$ $I_3 = 47,86$ $I_4 = 64,47$	$I_1 = 8,15$ $I_2 = 16,34$ $I_3 = 33,46$ $I_4 = 45,13$
Độ âm điện	2,5	1,8

(a) Theo Pauling

nguyên tử silic, Cacbon không có khả năng này (không có obitan d), nhưng lại có khả năng tạo thành liên kết π kiểu π_{p-p} do đó dễ tạo ra liên kết kép như trong các hợp chất $CH_2 = CH_3$, $CH \equiv CH$ ...



(Cacbon) (Silic)

(5) • Cacbon và silic có khả năng nổi bật so với các nguyên tố phi kim khác là tạo thành mạch C – C và mạch Si – Si nhưng mạch Si – Si ngắn hơn và xuất hiện ít vếu trong các hợp chất thuộc dãy Si_nH_{2n+2} và Si_nX_{2n+2} (X là F và Cl) .

• Năng lượng liên kết C – C (347,3 kJ/mol) và năng lượng liên kết C – H (414,2 kJ/mol) khá lớn, nhờ khả năng tạo ra liên kết C–C và C–H khả năng tạo ra liên kết π_{p-p} với các nguyên tố như N, O ... nên cacbon tạo ra hàng loạt các hợp chất hữu cơ vô cùng phong phú.

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEM.QUYNHON

8.2. Trạng thái thiên nhiên và thành phần đồng vị của C và Si

(1) ○ Trong thiên nhiên cacbon tồn tại ở dạng tự do và dạng hợp chất. Ở dạng tự do, cacbon tinh thể tồn tại hai dạng thù hình là kim cương và than chì.

○ Ở dạng liên kết, cacbon có trong thành phần các hợp chất cacbonat như canxit, đá vôi , đá phấn, đá hoa ... đều có thành phần chính là $CaCO_3$; manhezit $MgCO_3$; dolomit $MgCO_3.CaCO_3$; xiderit $FeCO_3$; malachit $CuCO_3.Cu(OH)_2$ ...

○ Ngoài ra cacbon có trong thành phần chính của các loại than đá, dầu mỏ, khí đốt thiên nhiên, khí cacbonic , và là thành phần cơ bản cấu tạo nên cơ thể động thực vật.

(2) Silic là nguyên tố phổ biến sau oxi và hidro, là thành phần chính cấu tạo nên thạch quyển của Trái Đất.

○ Các hợp chất thiên nhiên chủ yếu của silic là SiO_2 và silicat, có trong thành phần của các khoáng aluminosilicat như cao lanh $Al_2O_3.2SiO_2.2H_2O$, granit, mica, đất sét...

(3) ○ Cacbon có 6 đồng vị đã biết từ ${}^{10}_{6}C$ đến ${}^{15}_{6}C$ trong đó có hai đồng vị thiên nhiên là ${}^{12}_{6}C$ chiếm 98,892% và đồng vị ${}^{13}_{6}C$ chiếm 1,108% tổng số nguyên tử, còn lại là đồng vị phóng xạ. Đồng vị phóng xạ ${}^{14}_{6}C$ có chu kỳ bán hủy 55,68 năm, tạo ra nhờ các tia vũ trụ do quá trình phóng xạ β :

$$ {}^{14}_{7}N + {}^{1}_{0}n = {}^{14}_{6}C + {}^{1}_{1}H $$

đồng vị này tồn tại trong phân tử ${}^{14}CO_2$ của khí quyển với nồng độ không đổi cân bằng với khí ${}^{12}CO_2$, nên có trong thành phần các chất tạo ra động vật và thực vật có trên bề mặt Trái Đất, dựa vào cơ sở đó người ta xác định được niên đại các hóa thạch.

○ Silic có 5 đồng vị đã biết từ ${}^{27}_{14}Si$ đến ${}^{31}_{14}Si$, trong đó có 3 đồng vị thiên nhiên là ${}^{28}_{14}Si$ (92,27%) , ${}^{29}_{14}Si$ (4,68%) , ${}^{30}_{14}Si$ (3,05%).

8.3. Điều chế cacbon và silic

(1) ○ *Kim cương* được khai thác từ thiên nhiên và một phần được sản xuất nhân tạo ở quy mô công nghiệp bằng cách nung than chì ở 1800-3800^{0}C dưới áp suất 60.000-120.000 atm.

○ Cũng như kim cương, *than chì* cũng được khai thác từ mỏ than chì thường có trữ lượng rất lớn. Một phần than chì được điều chế nhân tạo khi nung than antraxit hoặc than cốc ở 2500-3000^{0}C trong các lò điện đặc biệt.

○ *Than gỗ* được điều chế bằng cách chưng khô gỗ trong điều kiện không có không khí.

WWW.FACEBOOK.COM/DEYKEM.OUTHON

◦ ***Than động vật như than xương , than máu*** được điều chế bằng cách than hóa xác chết động vật (xương, máu). Các loại than động vật có khả năng hấp phụ tốt nên chủ yếu được dùng trong y khoa.

◦ ***Than mồ hóng*** (than muội) được điều chế bằng cách đốt cháy không hoàn toàn các chất hữu cơ như nhựa hắc ín, naphtalen...

◦ ***Than cốc*** được điều chế bằng cách nung than đá ở 1000-2000^{0}C trong điều kiện thiếu không khí , quá trình nung tách ra những hợp chất dễ bay hơi và sản phẩm còn lại là than cốc.

◦ ***Than hoạt tính*** được điều chế bằng cách nung than gỗ thường, sau đó ngâm trong dung dịch HNO_3 , sau một số quá trình chế hóa thu được than hoạt tính, nhỏ, xốp, 1 gam than hoạt tính có bề mặt tiếp xúc từ 10 – 1000 m^2 nên có khả năng hấp phụ rất lớn.

(2) ◦ ***Silic*** được điều chế bằng cách dùng chất khử mạnh như Mg, Al ... để khử dioxit silic SiO_2 ở nhiệt độ cao :

$$SiO_2 + 2Mg = 2MgO + Si$$
$$3SiO_2 + 4Al = 2Al_2O_3 + 3Si$$
$$SiO_2 + 2C = 2CO\uparrow + Si$$
$$3SiO_2 + 2CaC_2 = 2CaO + 4CO\uparrow + 3Si$$

sản phẩm thu được còn những tạp chất như Mg_2Si, SiC (silic cacbua, cacborundum), cho tác dụng với HCl và HF để làm tan các tạp chất như trên và SiO_2 dư, thu được silic vô định hình ở dạng bột.

◦ Cũng được điều chế bằng cách dùng hơi Zn khử silic tetraclorua $SiCl_4$ ở 1000^{0}C :

$$SiCl_4 + 2Zn\ (hơi) \xrightarrow{1000^0C} Si + 2ZnCl_2$$

hoặc nhiệt phân silan SiH_4 :

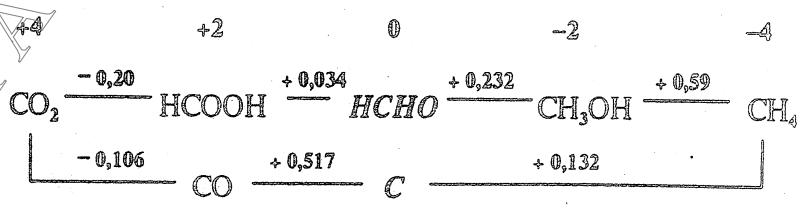
$$SiH_4 \xrightarrow{800^0C} Si + 2H_2\uparrow$$

8.4. Thế oxi hóa – khử chuẩn của cacbon và silic

Bảng 74

Thế oxi hóa – khử chuẩn của cacbon và silic trong môi trường axit

◦ **Cacbon**



WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEM.QUYNHON

- Silic

$$\overset{+4}{SiO_2} \xrightarrow{-0,909} \overset{0}{Si}$$

Bảng 75

Thế oxi hóa – khử chuẩn của cacbon và silic trong môi trường kiềm

- Cacbon

$$\overset{+4}{CO_2} \xrightarrow{-1,01} \overset{+2}{[HCO_2]^-} \xrightarrow{-1,07} \overset{0}{HCHO} \xrightarrow{-0,59} \overset{-2}{CH_3OH} \xrightarrow{-0,20} \overset{-4}{CH_4}$$

- Silic

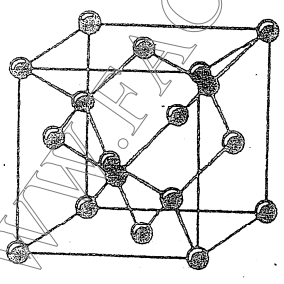
$$\overset{+4}{SiO_2} \xrightarrow{-1,69} \overset{0}{Si}$$

8.5 . Tính chất lý học và ứng dụng của cacbon và silic

(1) Cacbon

Cacbon tồn tại ở ba dạng đơn chất khác nhau là kim cương, than chì và cacbin.

Kim cương



Hình 83. Cấu trúc tinh thể kim cương

Tinh thể kim cương có mạng lập phương (hình 83), mỗi nguyên tử C trong tinh thể ở trạng thái lai hóa sp^3 nên mỗi nguyên tử liên kết σ bền vững với bốn nguyên tử C khác bao quanh trong hình tứ diện. Là mạng tinh thể nguyên tử bền vững có cấu tạo đều, từ đó đã giải thích được nhiều tính chất lý học của kim cương :

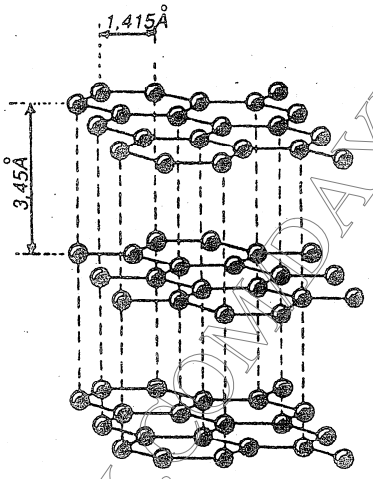
- Có ***khối lượng riêng lớn*** 3,51 gam/ cm^3.
- Có ***độ cứng cao nhất*** trong tất cả các chất tự nhiên , nên được dùng làm mẫu chuẩn đo độ rắn, độ rắn của kim cương bằng 10 theo hệ thập phân.
- Tinh thể kim cương hoàn toàn *trong suốt*, *không màu*, sau khi được đánh bóng trở nên lóng lánh nên được dùng làm đồ trang sức.

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEMQUYNHON

- Tất cả các electron hóa trị trong tinh thể đều đã tham gia vào liên kết C – C, tức là vùng hóa trị đã được lấp đầy electron. Sự khác nhau về năng lượng của vùng hóa trị và vùng dẫn trong tinh thể kim cương là rất lớn với $\Delta E = 5,7$ eV, muốn chuyển electron từ vùng hóa trị sang vùng dẫn đòi hỏi phải cung cấp một năng lượng khá lớn , điều đó không thực hiện được ở điều kiện thường nên kim cương là *chất cách điện*.

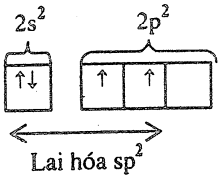
Than chì (graphit)

- Tinh thể than chì có cấu trúc lục phương dạng lớp (hình 84), do nguyên tử C trong tinh thể ở trạng thái lai hóa sp^2 nên mỗi nguyên tử C liên kết với ba nguyên tử C khác



Hình 84. Cấu trúc tinh thể của than chì

bao quanh trong cùng một lớp hình thành vòng 6 cạnh, những vòng đó liên kết với nhau thành một lớp vô tận, điều đó đã giải thích được phân tử khổng lồ của than chì.



- Trong than chì , mỗi nguyên tử C trong cùng lớp còn có một electron chưa ghép đôi ở obitan 2p không tham gia lai hóa, sẽ tạo nên liên kết π với một trong ba nguyên tử C bao quanh, electron này không định vị, có tính linh động như electron trong mạng tinh thể kim loại, dễ dàng chuyển từ vùng hóa trị sang vùng dẫn nên than chì có tính *dẫn điện và dẫn nhiệt tốt*.

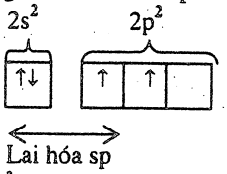
WWW.FACEBOOK.COM/HOAYKEM.QUYNHON

○ Trong tinh thể than chì các lớp liên kết với nhau bằng lực Van đe Van yếu nên than chì *mềm* , dễ bị bong lớp theo mặt phẳng để lại vết đen gồm nhiều lớp tinh thể.

○ Do có cấu trúc lớp nên than chì có ***nhiệt độ nóng chảy cao***.

Cacbin

Nguyên tử C trong cacbin ở trạng thái lai hóa sp :



Là chất bột màu đen mạng tinh thể lục phương, có cấu trúc mạch thẳng $(= C = C =)_n$ mỗi nguyên tử C tạo ra hai liên kết σ và hai liên kết π, có ***tính bán dẫn***, độ rộng vùng cấm $\Delta E \approx 1eV$.

Phụ chú 116.

○ Các loại than khác như than gỗ , than động vật, than muội, than mỏ, than hoạt tính... gọi chung là ***cacbon vô định hình*** đều có cấu trúc tinh thể than chì .

○ Tính chất lý học của các loại cacbon vô định hình đều phụ thuộc và cấu trúc và diện tích tiếp xúc bề mặt của chúng.

○ Cacbon vô định hình nguyên chất nhất được điều chế bằng cách hóa than đường kính trắng.

Tóm tắt

Bảng 76

So sánh tính chất lý học các dạng thù hình của cacbon

Tính chất	Kim cương	Than chì	Cacbin
Màu sắc, trạng thái	Rắn, không màu, trong suốt	Rắn, màu xám đậm, không trong suốt	–
Khối lượng riêng	3,51g/cm^3	2,22 g/cm^3	–
Độ cứng	Cứng nhất trong tất cả các chất tự nhiên	Mềm, mềm nhất trong tất cả các chất rắn.	–
Độ rộng vùng cấm ΔE	5,7eV (cách điện)	Dẫn điện, dẫn nhiệt.	1eV (bán dẫn điện)
Độ dài liên kết d (C ⟷ C)	1,545 Å	1,415 Å	1,284 Å
Khoảng cách hai lớp	–	3,35 Å	2,95 Å
Năng suất tỏa nhiệt	32,94 kJ/gam	32,87 kJ/gam	–

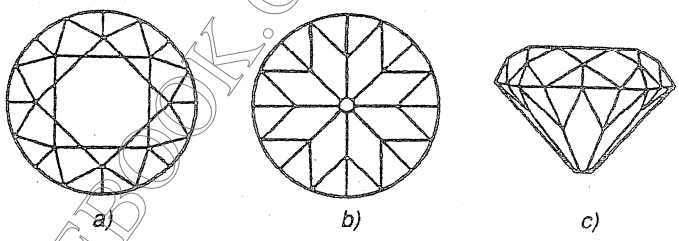
WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEM.QUYNHON

(2) Silic

- Silic là ***chất rắn màu xám*** giống than chì nhưng *cứng hơn than chì*, khối lượng riêng 2,33 gam/cm^3. Nóng chảy ở 1428^{0}C , sôi ở 2600^{0}C.
- Mạng tinh thể silic giống mạng tinh thể kim cương (mạng lập phương), trong tinh thể mỗi nguyên tử Si liên kết cộng hóa trị với bốn nguyên tử Si khác bao quanh, tạo thành hình tứ diện ứng với trạng thái lai hóa sp^3 của nguyên tử Si trong tinh thể.
- Tương tự kim cương, vùng hóa trị trong tinh thể silic cũng đã lấp đủ số electron, tuy nhiên nguyên tử silic còn có obitan 3d^0 còn bỏ trống, hơn nữa lại có năng lượng gần với năng lượng của các obitan 3s3p , nên electron hóa trị của silic có thể chuyển vào vùng 3d, với độ rộng vùng cấm ΔE = 1,12 eV chỉ cần cung cấp một năng lượng không lớn electron hóa trị của silic sẽ chuyển từ vùng hóa trị sang vùng dẫn, vì vậy silic là *chất bán dẫn*.

(3) Ứng dụng của cacbon và silic

- ***Kim cương*** có chứa tạp chất được dùng chế tạo mũi khoan và dao cắt để khoan thép, cắt kim loại, cắt thủy tinh ...
- Bột kim cương được dùng làm bột mài , dánh bóng hạt kim cương, các đồ vật bằng đá hoặc kim loại.
- Kim cương dạng trong suốt đã mài nhẵn là một loại ngọc quý dùng làm đồ trang sức gọi là ***hạt xoàn*** (hình 85) khối lượng của hạt xoàn (hoặc các loại ngọc khác) được tính theo đơn vị cara (1 cara = 0,2 gam).



Hình 85. **Hình dạng của hạt xoàn**
(a) Nhìn từ trên xuống . (b) Nhìn từ dưới lên . (c) Nhìn nghiêng bên cạnh.

- ***Than chì*** được dùng rộng rãi trong kỹ thuật điện, chế tạo điện cực cho các quá trình điện hóa học và quá trình điện luyện kim loại.
- Do có tính mềm than chì được dùng chế tạo sơn và trộn với đất sét làm bút chì.
- Do dẫn nhiệt tốt nên hỗn hợp than chì với đất sét được chế tạo nồi nấu chảy kim loại (nồi than chì); dùng rắc vào các khuôn đúc kim loại.
- Bột than chì dùng làm chất nhờn bôi trơn trục quay chịu nhiệt độ cao.

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEMQUYNHON

- *Mồ hóng* (muội than) dùng làm chất độn trong công nghiệp lưu hóa caosu, làm nguyên liệu sản xuất mực in, mực tàu, xi đánh giày.
- *Than đá, than cốc* dùng làm chất khử trong luyện kim. ***Than gỗ*** dùng chế tạo thuốc súng đen , chế tạo chất hấp phụ , dùng làm nhiên liệu.
- *Silic* tinh khiết dùng làm vật liệu bán dẫn trong kỹ thuật điện tử. Dùng chế tạo pin Mặt Trời có khả năng chuyển hóa quang năng thành điện năng, cung cấp năng lượng cho các thiết bị vô tuyến và thiết bị thông tin của tàu vũ trụ.
- Phần lớn dùng ở dạng hợp kim như :
  - ***Hợp kim ferosilic*** dùng trong luyên kim chế tạo thép chịu axit có hàm lượng từ 15-20% Si để chế tạo bể chứa axit HCl, thép có hàm lượng 50% Si không có axit nào phá hủy.
  - Sản xuất ***tôn silic*** chế tạo lõi biến thế điện; ***silumin*** (hợp kim của nhôm với silic) dùng đúc các vật dụng...

8.6. Tính chất hóa học của cacbon

(1). Nhận xét chung

- Trong điều kiện thường , cacbon là nguyên tố trơ về mặt hóa học, nhưng ở nhiệt độ cao lại trở nên hoạt động, có khă năng phản ứng với nhiều phi kim và kim loại.
- Trong các dạng thù hình của cacbon thì cacbon vô định hình có khả năng phản ứng mạnh hơn hai dạng còn lại.
- Khác với các nguyên tố khác, cacbon tạo ra nhiều hợp chất đặc biệt là khi hóa hợp với hidro tạo ra các hợp chất hữu cơ vô cùng phong phú. Người ta cũng biết nhiều hợp chất của cacbon với nitơ, photpho, oxi, lưu huỳnh, halogen.
- Ở nhiệt độ cao, cacbon tương tác với nhiều kim loại tạo ra các ***hợp chất cacbua***, trừ các kim loại Zn, Cd, Hg; Ga, In, Tl; Ge, Sn, Pb; As, Sb, Bi; Re là không tạo ra hợp chất với cacbon.
- Không chỉ phản ứng với các đơn chất, cacbon còn có khả năng ác dụng với nhiều hợp chất để *thể hiện tính khử*, ở nhiệt độ cao khử được các chất như H_2O, $KClO_3$, KNO_3 HNO_3 , H_2SO_4 tạo thành CO_2 , trong luyện kim khử được nhiều oxit kim loại tạo thành kim loại.

(2) Phản ứng của cacbon với đơn chất

Phản ứng với hidro

Sản phẩm hóa hợp trực tiếp của cacbon với hidro là metan và axetylen.

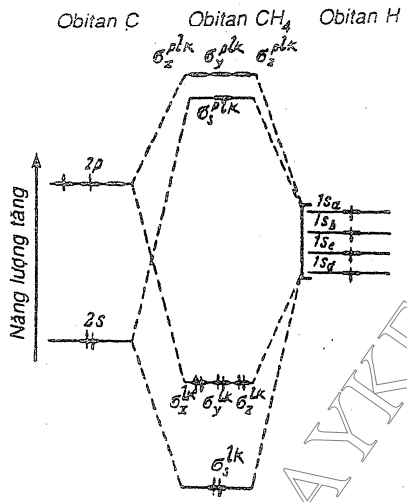
Phụ chú 117 .

- Phân tử CH_4 có cấu tạo dạng hình tứ diện với nguyên tử C ở tâm và bốn nguyên tử H ở bốn đỉnh . Độ dài liên kết d (C ⟷ H) = 1,093Å.
- Trong phân tử CH_4, nguyên tử C ở trạng thái lai hóa sp^3 ứng với cấu hình electron :

$$(\sigma_s^{lk})^2 (\sigma_x^{lk})^2 (\sigma_y^{lk})^2 (\sigma_z^{lk})^2$$

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEM.QUYNHON

do đó metan là một chất trơ về mặt hóa học, không tác dụng với axit hoặc kiềm, nhưng dễ bị đốt cháy, với không khí là một hỗn hợp nổ.



Hình 86. **Giản đồ mức năng lượng obitan phân tử tứ diện metan**

Phản ứng với nitơ, photpho, antimon, bitmut

- Cacbon phản ứng trực tiếp với nitơ khi cho qua ngọn lửa hồ quang giữa hai điện cực bằng than tạo thành hợp chất dixian :

$$2C + N_2 = (CN)_2 \qquad \Delta H = +305,76 \text{ kJ/mol}$$

- Cacbon không phản ứng trực tiếp với photpho nhưng hợp chất C_6P_2 tạo ra bằng con đường gián tiếp.
- As, Sb, Bi không tạo ra hợp chất với cacbon.

Phản ứng với oxi, lưu huỳnh, selen, telu

- Phụ thuộc vào điều kiện phản ứng cacbon hóa hợp trực tiếp với oxi tạo ra khí CO hoặc CO_2.

Khi đốt cháy cacbon vô định hình, than chì hoặc kim cương sản phẩm tạo ra đều là CO_2, trong khi than vô định hình cháy mãnh liệt trong không khí thì than chì chỉ cháy một phần còn kim cương thì trơ không phản ứng. Kim cương chỉ cháy trong oxi nguyên chất ở 700- 800°C :

$$C \text{ (vô định hình)} + O_2 \xrightarrow{350^0C} CO_2 \qquad \Delta H = -393,3 \text{ kJ/mol}$$

$$C \text{ (than chì)} + O_2 \xrightarrow{800^0C} CO_2 \qquad \Delta H = -394,8 \text{ kJ/mol}$$

$$C \text{ (kim cương)} + O_2 \xrightarrow{800^0C} CO_2 \qquad \Delta H = -395,3 \text{ kJ/mol}$$

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEM.QUYNHON

Sản phẩm cháy than vô định hình ngoài khí CO_2 còn có một lượng đáng kể khí CO, lượng khí này càng tăng khi nhiệt độ càng tăng do quá trình :

$$CO_2 + C \rightleftharpoons 2CO$$

Cũng tức là quá trình :

$$2C + O_2 \xrightarrow{\text{nhiệt độ cao}} 2CO$$

- Khi cho hơi lưu huỳnh qua than nung đỏ thu được cacbon disunfua CS_2 :

$$2S + C \xrightarrow{\text{nung nóng}} CS_2$$

- Selen và telu không phản ứng trực tiếp với cacbon, các hợp chất CSe_2, CTe_2 được tạo ra khi cho H_2Se và H_2Te tác dụng với CCl_4 ở 500^0C.

Phản ứng với các halogen

- Chỉ có flo mới có phản ứng trực tiếp với cacbon :

$$C + 2F_2 \xrightarrow{\text{nung}} CF_4 \quad (\text{Cacbon tetraflorua})$$

- Các halogen còn lại cũng tạo ra những hợp chất tương tự nhưng bằng con đường gián tiếp , chẳng hạn cho khí Cl_2 phản ứng với cacbon disunfua hoặc bằng phản ứng trao đổi khi cho CCl_4 nung nóng với $AlBr_3$, AlI_3 tạo ra CBr_4 , CI_4 (cacbon tetraiotua)
- Khi nung than chì trong khí F_2 ở 500^0C tạo ra CF_4 nhưng ở nhiệt độ 450^0C tạo ra hợp chất florua than chì không màu :

$$2nC + nF_2 \xrightarrow{450^0C} (CF)_{2n}$$

Do có liên kết C– F tạo thành nên trong mặt phẳng của lớp than chì không còn liên kết π không định vị nên florua than chì không còn tính dẫn điện như than chì.

Phản ứng với kim loại

- Cacbon chỉ tác dụng với kim loại ở nhiệt độ cao, hoặc tan trong kim loại nóng chảy, một số tạo ra những hợp chất có hóa trị phù hợp, một số không phù hợp hóa trị.
- Những kim loại :

Zn , Cd , Hg ; Ga , In , Tl ; Ge , Sn , Pb ; As , Sb , Bi ; Re

không tạo ra hợp chất với C .

- Sản phẩm phản ứng là hợp chất ***cacbua kim loại***, công thức những hợp chất này thường ở dạng công thức đơn giản nhất như Be_2C, CaC_2, Al_4C_3, Fe_3C, Cr_7C_3...

$$4Al\ (\text{bột}) + C \xrightarrow[\text{nhiệt độ cao}]{\text{khí quyển hidro}} Al_4C_3$$

- *Cacbua* là thuật ngữ gọi chung cho những hợp chất của C với những nguyên tố có tính dương điện cao hơn cacbon. Nếu là hợp chất C với kim loại gọi là ***cacbua kim loại***.

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEM.QUYNHON

◎ Cacbua kim loại thường được điều chế bằng cách nung ở nhiệt độ cao một hỗn hợp gồm than với kim loại hoặc oxit kim loại trong khí quyển trơ. Ví dụ :

$$3Cr + 2C \rightarrow Cr_3C_2$$

$$CaO + 3C \xrightarrow{\text{lò điện}} CaC_2 + CO\uparrow$$

$$V_2O_5 + 7C = 2VC + 5CO\uparrow$$

◎ Tất cả những cacbua kim loại đều ở trạng thái rắn , không bay hơi, thường không tan trong nước và không tan trong dung môi khác nên không thể xác định được phân tử khối thực mà phải dùng công thức đơn giản nhất. Những công thức đó có lúc khá phù hợp hóa trị của C và của kim loại nhưng có lúc lại khá phức tạp.

(3) Phản ứng của cacbon với hợp chất

Ở nhiệt độ cao , cacbon phản ứng với nhiều hợp chất thể hiện *tính khử.*

◎ Khử hơi nước ở nhiệt độ cao :

$$C + H_2O \rightleftharpoons CO\uparrow + H_2\uparrow$$

◎ Khử các oxit kim loại khi nung nóng :

$$SnO_2 + 2C = Sn + 2CO\uparrow$$

$$PbO + C = Pb + CO\uparrow$$

◎ Phản ứng với H_2SO_4 đặc và HNO_3 tạo thành CO_2 :

$$C + 2H_2SO_4\ (đặc) = CO_2\uparrow + 2SO_2\uparrow + 2H_2O$$

$$3C + 4HNO_3 = 3CO_2\uparrow + 4NO\uparrow + 2H_2O$$

◎ Khủ được NaOH rắn khi nung ở nhiệt độ cao tạo ra Na và Na_2CO_3 :

$$2C + 6NaOH\ (nóng\ chảy) = 2Na + 2Na_2CO_3 + 3H_2\uparrow$$

◎ Khi nung hỗn hợp gồm C và $KClO_3$ hoặc KNO_3 xảy ra các phản ứng :

$$2KClO_3 + 3C \xrightarrow{\text{nung}} 2KCl + 3CO_2\uparrow$$

$$KNO_3 + C \xrightarrow{\text{nung}} KNO_2 + CO\uparrow$$

hoặc

$$2KNO_3 + 3C + S \xrightarrow{\text{nung}} N_2\uparrow + 3CO_2\uparrow + K_2S$$

Phụ chú 118. Có nhiều cách phân loại cacbua kim loại.

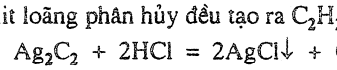
1/ Dựa vào khả năng phản ứng với nước và với axit loãng, các cacbua được chia làm hai nhóm : nhóm cacbua bị nước và axit loãng phân hủy và nhóm cacbua không bị phân hủy

a/ Nhóm cacbua bị nước và axit loãng phân hủy gồm 3 loại :

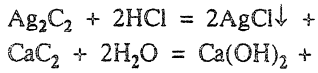
◎ ***Cacbua bị phân hủy tạo thành axetilen*** (***nhóm axetilenit***). Những cacbua nhóm này được coi là sản phẩm thế nguyên tử H trong phân tử axetilen C_2H_2 bằng các nguyên tử kim loại, chủ yếu là các nguyên tố nhóm I (kim loại kiềm, Cu , Ag , Au) ứng với công thức M_2C_2 như Li_2C_2 , Na_2C_2 ; Cu_2C_2 , Ag_2C_2 ... các nguyên tố nhóm IIA (kim

WWW.FACEBOOK.COM/DAKEM.QUYNHON

loại kiềm thổ) ứng với công thức MC_2 như BeC_2 , MgC_2 , CaC_2 , BaC_2. Những cacbua này khi bị nước hoặc axit loãng phân hủy đều tạo ra C_2H_2 :

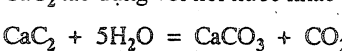


$$Ag_2C_2 + 2HCl = 2AgCl\downarrow + CH \equiv CH$$



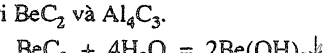
$$CaC_2 + 2H_2O = Ca(OH)_2 + CH \equiv CH$$

ở nhiệt độ nóng đỏ CaC_2 tác dụng với hơi nước khác với điều kiện thường :

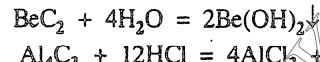


$$CaC_2 + 5H_2O = CaCO_3 + CO_2\uparrow + 5H_2\uparrow \quad \Delta H = -115\ kJ$$

- ***Cacbua bị phân hủy tạo thành metan*** (***nhóm metanit***). Nhũng cacbua thuộc nhóm này được coi là sản phẩm thế các nguyên tử H trong phân tử CH_4 bằng nguyên tử kim loại. Chỉ biết với BeC_2 và Al_4C_3.



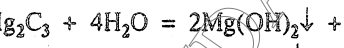
$$BeC_2 + 4H_2O = 2Be(OH)_2\downarrow + 2CH_4\uparrow$$



$$Al_4C_3 + 12HCl = 4AlCl_3 + 3CH_4\uparrow$$

- ***Cacbua bị phân hủy tạo thành những sản phẩm khác nhau*** như Mg_2C_3, Mn_3C ...:

$$Mg_2C_3 + 4H_2O = 2Mg(OH)_2\downarrow + CH \equiv C - CH_3$$



$$Mn_3C + 6H_2O = 3Mn(OH)_2\downarrow + CH_4\uparrow + H_2\uparrow$$

b/ ***Cacbua không bị nước và axit loãng phân hủy*** chủ yếu là những cacbua của kim loại chuyển tiếp như Cr_3C_2 , Cr_7C_3 , Cr_4C , Mo_2C , WC ... nhiều hợp chất thuộc dạng này có nhiệt độ nóng chảy khá cao như WC (vonfam cacbua) nóng chảy ở 2600^0C ; TaC (tantan cacbua) nóng chảy ở 3880^0C.

2/ Dựa vào liên kết hóa học người ta chia cacbua kim loại làm ba nhóm : cacbua ion, cacbua cộng hóa trị, và cacbua tương tự kim loại.

- *Cacbua ion* : gồm những hợp chất tạo ra từ cacbon với các kim loại nhóm IA, IIA, IIIA và một số kim loại chuyển tiếp nhóm IV, V, VI, liên kết trong phân tử có bản chất ion đáng kể nên gọi là cacbua ion.. Những cacbua này bị nước và axit phân hủy tạo thành axetilen, metan hoặc tạo thành hidrocacbon khác như đã nêu trong phần trên.

- *Cacbua cộng hóa trị* : liên kết trong phân tử có bản chất cộng hóa trị điển hình là SiC (cacborundum), B_4C ... Nhữngcacbua thuộc loại này đều có độ cứng rất cao, rất bền nhiệt và bền hóa học.

- *Cacbua tương tự kim loại* : thường được cấu tạo như những pha xâm nhập của các nguyên tử C vào lỗ trống trong mạng tinh thể kim loại chuyển tiếp.

Những cacbua nhóm này có độ dẫn điện tốt nên gọi là là cacbua tương tự kim loại, nhiều chất còn có tính siêu dẫn. Những hợp kim của Ti, Zr, Hf, Nb. Ta với cacbon đều có những tính chất quan trọng trong kỹ thuật như khó mài mòn, chịu axit, khó nóng chảy, hợp kim gồm 25% HfC (hafini cacbua) và 75% TaC (tantan cacbua) có nhiệt độ nóng chảy đến 4000^0C.

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEMQUYNHON

8.7. Tính chất hóa học của silic

Tính chất của silic phụ thuộc nhiều vào kích thước của hạt, trong khi silic tinh thể là chất trơ thì silic vô định hình lại có khả năng phản ứng mạnh hơn.

Phản ứng với hidro

Silic không phản ứng trực tiếp với hidro. Các silan như SiH_4 được tạo ra bằng phương pháp gián tiếp, thành phần và công thức các silan tương tự hidrocacbon dãy ankan Si_nH_{2n+2}.

Phụ chú 119.

- Người ta đã biết một số đồng đẳng của silan như disilan, trisilan, tetrasilan :

	SiH_4	Si_2H_6	Si_3H_8	Si_4H_{10}
Nhiệt độ nóng chảy ^0C	−184,7	−132,5	−117	−93,5
Nhiệt độ sôi ^0C	−112	−15	+ 53	+86

- Các silan đều dễ bị phân hủy khi đun nóng :

$$Si_2H_6 = 2Si + 3H_2$$

- Tương tự hidrocacbon , các silan cháy tạo ra SiO_2 và H_2O :

$$SiH_4 + 2O_2 = SiO_2 + 2H_2O$$

- Các silan đều là chất khử mạnh, tác dụng với chất oxi hóa tạo thành SiO_2 và H_2O .
- Tương tự ankan , các silan cũng có khả năng tham gia phản ứng thế halogen :

$$Si_nH_{2n+2} + mCl_2 = Si_nH_{2n+2-m}Cl_m + mHCl$$

Phản ứng với bo

Không có phản ứng trực tiếp với B, những hợp chất có thành phần như B_6Si , B_4Si , B_3Si được tạo ra bằng phương pháp gián tiếp và đều là những chất rắn dễ thăng hoa.

Phản ứng với Ge , Sn , Pb

Không phản ứng với Ge, Sn, Pb. Hợp chất corundum SiC thu được khi nung SiO_2 với C ở 2000^0C :

$$SiO_2 + 3C \xrightarrow{2000^0C} SiC + 2CO\uparrow$$

Phụ chú 120.

- *Cacborundum* là chất có cấu tạo tứ diện giống kim cương, nên có độ cứng rất cao gần bằng kim cương, được dùng làm bột mài, giấy nhám ...Dẫn nhiệt tốt và là chất bán dẫn
- Cacborundum rất bền về mặt hóa học, không bị cháy ngay cả ở nhiệt độ cao, không bị oxi hóa bởi các muối nóng chảy như $KClO_3$, KNO_3, không tác dụng với HNO_3 và với HF nhưng phản ứng được với hỗn hợp HNO_3 + HF.
- Tác dụng được với kiềm nóng chảy khi có mặt của không khí :

$$SiC + 4KOH + 2O_2 = K_2SiO_3 + K_2CO_3 + 2H_2O$$

Phản ứng với N , P , As , Sb , Bi

- Với nitơ, silic tạo ra hợp chất Si_3N_4 khi nung silic tinh thể trong khí quyển nitơ ở nhiệt độ cao :

$$3Si + 2N_2 \xrightarrow{1300\text{-}1500^0C} Si_3N_4$$

- Photpho phản ứng trực tiếp tạo ra các hợp chất Si_2P, SiP; với asen tạo ra các hợp chất $SiAs_2$, SiAs ; antimon, bitmut không phản ứng với silic.

WWW.DAYKEMQUYNHON.COM

Phản ứng với O , S , Se , Te

- Với oxi, silic cháy ở 600^0C phát ra nhiều nhiệt :

$$Si + O_2 = SiO_2 \qquad \Delta H = -844,3 \text{ kJ/mol}$$

- Phản ứng trực tiếp với lưu huỳnh, selen, telu tạo ra SiS_2 , $SiSe_2$, $SiTe_2$.

Phản ứng với các halogen

Khi nung silic trực tiếp với các halogen tạo ra SX_4 (X là các halogen) :

$$2Si + 2F_2 = 2SiF_4 \quad (\text{Silic tetraflorua})$$

Phản ứng với kim loại

Silic dễ tan trong nhiều kim loại nóng chảy tạo ra các hợp chất gọi là ***silixua***. Các kim loại không phản ứng với silic là :

Ag, Au ; Be ; Zn, Cd, Hg ; Ga, In ,Tl ; Ge, Sn, Pb ; Sb, Bi.

Ví dụ :

Li_4Si tạo ra khi nung hỗn hợp silic với liti trong khí quyển agon.

Ca, Sr, Ba tạo ra hợp chất dạng M_2Si khi nung hỗn hợp kim loại M và Si trong khoảng nhiệt độ 1000-1200^{0}C :

$$2M + Si = M_2Si \quad (M \text{ là Ca , Sr , Ba})$$

Phụ chú 121 .

- Cũng như hợp chất cacbua, trong số các silixua có nhiều hợp chất phù hợp hóa trị như :

$$Ca_2Si \text{ , } Mg_2Si \text{ , } Mn_2Si \text{ , } MnSi \text{ , } Cr_2Si_3 \text{ ...}$$

- Các silixua thường rất cứng và rất bền nhiệt. Silixua kim loại kiềm, kiềm thổ dễ bị nước phân hủy chậm nhưng nhanh hơn trong axit loãng :

$$Mg_2Si + 4HCl = 2MgCl_2 + SiH_4$$

Đa số silixua còn lại đều rất bền với nước và với axit loãng.

Phản ứng với hợp chất

- Tương tự cacbon, silic phản ứng với nhiều hợp chất :

Silic khử được hơi nước hoặc nước nóng ở nhiệt độ cao tương tự cacbon tạo ra SiO_2 :

$$Si + 2H_2O = SiO_2 + 2H_2\uparrow$$

- Silic không tác dụng với các axit nhưng chỉ phản ứng với hỗn hợp $HF + HNO_3$ theo phương trình :

$$3Si + 4HNO_3 + 18HF = 3H_2SiF_6 + 4NO\uparrow + 8H_2O$$

(Axit hexafloro silicic)

Riêng HF, silic phản ứng theo phương trình :

$$Si + 4HF = SiF_4 + 2H_2$$

- Silic dễ tan trong dung dịch kiềm tạo ra muối silicat :

$$Si + 2KOH + H_2O = K_2SiO_3 + 2H_2\uparrow$$

- Silic khử được một số oxit kim loại nhưng không tạo ra kim loại như cacbon mà tạo ra silixua :

$$5Si + 6MnO = 2Mn_3Si + 3SiO_2$$

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEM.QUYNHON

8.8. Các oxit của cacbon

Cacbon tạo ra hai oxit có tầm quan trọng lớn trong thực tế là cacbon monooxit CO và cacbon dioxit CO_2. Ngoài ra cũng đã biết một số oxit khác như C_6O_6 (triquinon), $C_{12}O_9$ được xem là anhidrit của axit menlitic:

$$C_6(COOH)_6 = C_{12}O_9 + 3H_2O$$

C_3O_2 được xem là anhidrit của axit malonic:

$$CH_2(COOH)_2 = C_3O_2 + 2H_2O$$

Tricacbon dioxit C_3O_2 là chất khí, nóng chảy ở -107^0C và sôi ở $+7^0C$. Phân tử có cấu tạo mạch thẳng O = C = C = C = O trong đó $d(C \leftrightarrow C) = 1,27\ \mathring{A}, d(C \leftrightarrow O) = 1,18\ \mathring{A}$

(1) Đặc điểm cấu tạo phân tử của cacbon oxit CO

◦ Phân tử cacbon monooxit (còn gọi là ***cacbon oxit)*** có cấu tạo tương tự phân tử N_2 trong phân tử đều có một liên kết ba ứng với cấu hình electron:

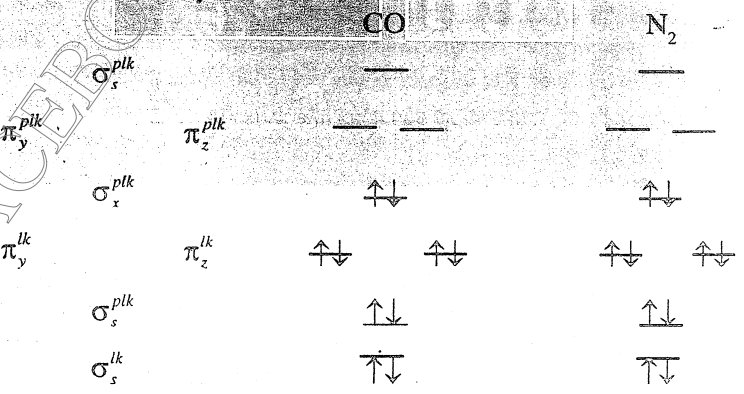
$$\left(\sigma_s^{lk}\right)^2 \left(\sigma_x^{plk}\right)^2 \left(\pi_p^{lk}\right)^4 \left(\sigma_p^{lk}\right)^2$$

được phân bố như hình 87.

◦ Trong phân tử CO có 10 electron tham gia liên kết, trong đó hai cặp electron tạo ra hai liên kết cộng hóa trị, còn cặp electron thứ ba hình thành liên kết theo cơ chế "cho-nhận", do cặp electron của nguyên tử oxi đã đặt vào obitan 2p của nguyên tử cacbon.

$$:C \leftarrow O:$$

Do vậy phân tử CO có năng lượng liên kết rất lớn 1066 kJ / mol, độ dài liên kết là 1,128 $\mathring{A}$, momen lưỡng cực không đáng kể ($\mu = 0,118$ D)



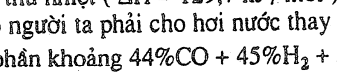
Hình 87. Giản đồ mức năng lượng phân tử CO và N_2

WWW.FACEBOOK.COM/DAYHOAHOCQUYNHON

(2) *Phương pháp điều chế cacbon oxit CO*

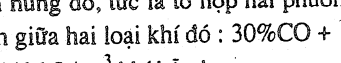
Trong phòng thí nghiệm cacbon oxit được điều chế bằng các cách sau :

- Đun nóng dung dịch HCOOH 85% với H_2SO_4 đặc ở 100^0C, H_2SO_4 loại nước tạo ra CO :



$$HCOOH \xrightarrow{100^0C} CO\uparrow + H_2O$$

- Đun nóng một hỗn hợp gồm H_2SO_4 đặc với axit oxalic tinh thể $H_2C_2O_4.2H_2O$:



$$H_2C_2O_4 = CO\uparrow + CO_2\uparrow + H_2O$$

thu được hỗn hợp gồm CO và CO_2 .

- Đun nóng một hỗn hợp gồm H_2SO_4 đặc với kali feroxianua $K_4[Fe(CN)_6]$ thu được khí CO :

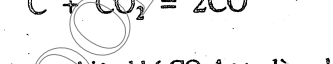
$$K_4[Fe(CN)_6] + 6H_2SO_4 + 2H_2O = FeSO_4 + 3(NH_4)_2SO_4 + 2K_2SO_4 + 6CO\uparrow$$

Phụ chú 122.

- Phản ứng tách nước của phân tử HCOOH bằng H_2SO_4 đặc xẩy ra khá mạnh nên phải ngừng đun nóng sau khi bắt đầu có khí thoát ra.
- Thực tế khí CO thoát ra còn chứa cả CO_2, không khí và hơi ẩm . Khí CO_2 được hấp thụ bằng dung dịch nước barit hoặc cho qua bình đựng dung dịch KOH 30% sau đó cho qua ống đựng vôi tôi xút và KOH rắn. Khí O_2 được loại bằng dung dịch $NaHSO_3$ sau đó dùng $CaCl_2$ khan hoặc H_2SO_4 đặc để làm khô.

Trong công nghiệp, cacbon oxit được sản xuất một lượng lớn bằng cách đốt cháy than hoặc hidrocacbon trong điều kiện hạn chế oxi :

$$C + O_2 = CO_2 \quad \text{(dư oxi)}$$

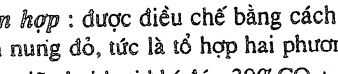


$$C + CO_2 = 2CO \quad \text{(thiếu oxi)}$$

Phụ chú 123 .

Trong công nghiệp khí CO được dùng làm nhiên liệu khí, được sản xuất dưới dạng các loại khí lò ga, khí lò than, khí hỗn hợp.

- ***Khí lò ga*** : còn gọi là ***khí than khô*** tạo ra khi đốt cháy không hoàn toàn than đá trong lò đặc biệt. Khí lò ga có chứa trung bình khoảng 25% CO + 70% N_2 + 4% CO_2 (theo thể tích) và một số các khí khác. Khi đốt cháy mỗi m^3 khí lò ga cho khoảng 3480 – 4200 kJ / m^3.
- ***Khí lò than*** : còn gọi là ***khí than ướt*** tạo ra khi cho hơi nước qua lớp than nung đỏ ở gần 1000^0C :



$$C + H_2O = CO\uparrow + H_2\uparrow$$

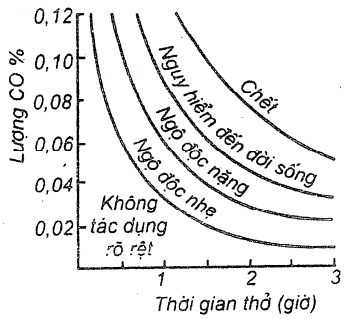
Vì phản ứng thu nhiệt (ΔH = 129,7 kJ / mol) nên than nguội dần, muốn cho than ở trạng thái nóng đỏ người ta phải cho hơi nước thay phiên với không khí, vì vậy khí lò than thực tế có thành phần khoảng 44%CO + 45%H_2 + 5%CO_2 + 6%N_2.

- ***Khí hỗn hợp*** : được điều chế bằng cách cho đồng thời không khí nóng và hơi nước qua lớp than nung đỏ, tức là tổ hợp hai phương pháp trên, nên thành phần của khí có giá trị trung gian giữa hai loại khí đó : 30%CO + 15%H_2 + 5%CO_2 + 5%N_2. Khi đốt cháy tỏa ra khoảng 5440 kJ / m^3 khí hỗn hợp.

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEM.QUYNHON

(3) Tính chất lý học của cacbon oxit CO

- Cacbon oxit là khí không màu, không mùi vị. Tan ít trong nước, một thể tích nước ở 0^0C hòa tan được 0,0345 thể tích CO; còn ở 25^0C hòa tan được 0,0215 thể tích.
- Khó ngưng thành thể lỏng, nóng chảy ở -207^0C , sôi ở -190^0C. Tỉ khối hơi so với không khí là 0,8672, khối lượng riêng ở điều kiện thường là 1,25 gam / lít .



Hình 88 . Tác dụng của khí CO với người

- Cacbon oxit là khí rất độc đối với động vật do có khả năng hóa hợp với hemoglobin trong máu tạo ra hợp chất bền :

Hemoglobin + CO $\rightarrow$ Cacbohemoglobin

ngăn cản quá trình chuyển tải oxi từ phổi đến các mao quản mấu trong cơ thể động vật .

- Nồng độ tối đa cho phép trong không khí ở các nhà máy xí nghiệp là 0,02 mg / lít không khí; ảnh hưởng của hàm lượng khí CO trong khí quyển đối với sự sống con người dẫn ra trên hình 88.
- Không bị than hoạt tính hấp phụ nên phải dùng mặt nạ có chứa chất oxi hóa chủ yếu MnO_2 và CuO. Tác dụng của hỗn hợp là làm xúc tác cho quá trình oxi không khí oxi hóa CO thành CO_2, nhưng lại là quá trình phát nhiệt nên bất tiện khi dùng loại mặt nạ đó, vì phải thở không khí nóng.

(4) Tính chất hóa học của cacbon oxit CO

- Về mặt hóa học, cacbon oxit có khuynh hướng tham gia phản ứng hóa hợp với nhiều chất thể hiện *tính khử* nhưng chỉ thể hiện khá mạnh ở nhiệt độ cao.

Tương tự nitơ, phân tử CO đều có 10 electron nên cả hai có một số tính chất tương tự [illegible] đều rất bền nhiệt, ở điều kiện thường đều tỏ ra khá trơ kém hoạt động , ở nhiệt độ cao đều [illegible] động hơn.

Phản ứng với hidro

- Dưới áp suất cao 200 - 350 atm và 300 - 400^0C có xúc tác, cacbon oxit hóa hợp với hidro tạo ra metanol

$$CO + 2H_2 = CH_3OH$$

- Ở 300^0C với xúc tác Ni , cacbon oxit tác dụng với H_2 tạo ra metan :

$$CO + 3H_2 = CH_4 + H_2O$$

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEMQUYNHON

◦ Ở điều kiện thích hợp về nhiệt độ và áp suất, chất xúc tác là bột sắt nung nóng hoặc coban, niken, cacbon oxit đã kết hợp với hidro tạo ra hidrocacbon (ét xăng tổng hợp)

$$nCO + (2n+1)H_2 = C_nH_{2n+2} + nH_2O$$

$$2nCO + (n+1)H_2 = C_nH_{2n+2} + nCO_2$$

$$nCO + 2nH_2 = C_nH_{2n} + nH_2O$$

$$2nCO + nH_2 = C_nH_{2n} + nCO_2$$

Phụ chú 124. Nói chung tính khử của CO giống với tính khử của hidro phân tử, trong điều kiện thường hoạt tính khử CO cao hơn hidro. Từ phản ứng dưới đây với Fe_2O_3 làm xúc tác

$$H_2O + CO \rightleftarrows H_2 + CO_2 \quad (\Delta H = 41{,}84kJ)$$

hằng số cân bằng của phản ứng trên có giá trị sau:

Nhiệt độ (^{0}C):	700	800	***830***	1000	1200	1400
$K = \frac{[H_2O][CO]}{[H_2][CO_2]}$	0,60	0,90	***1,0***	1,7	2,6	3,45

Với các giá trị đó cho thấy: ở 830^{0}C lượng CO và H_2 bằng nhau, nghĩa là hai khí đó có ái lực với oxi như nhau; dưới 830^{0}C, CO có ái lực với oxi cao hơn nên tính khử lớn hơn; trên 830^{0}C, hidro có tính khử mạnh hơn CO.

Phản ứng với oxi

◦ Trong không khí CO bốc cháy ở 700^{0}C tạo ra ngọn lửa màu xanh lam và tỏa nhiệt lớn nên khí CO là một loại nhiên liệu khí có giá trị cao:

$$2CO + O_2 = 2CO_2 \qquad \Delta H^0 = -282\ kJ/mol$$

◦ Ở nhiệt độ thường CO chỉ tương tác với oxi khi có chất xúc tác như hỗn hợp gồm MnO_2 và CuO.

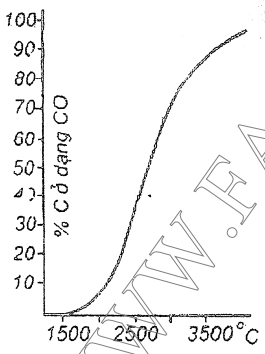
Phụ chú 125. ◦ Tuy nhiên phản ứng cháy của CO khi đun nóng đến 700 – 1000^{0}C chỉ xảy ra với tốc độ rõ rệt khi có dấu vết của nước hoặc những chất có chứa hidro như NH_3, H_2S... quá trình đó được giải thích trên cơ sở phản ứng dây chuyền theo sơ đồ:

$$H + O_2 = HO + O \text{ sau đó } O + CO = CO_2$$

và $$HO + CO = CO_2 + H...$$

◦ Điều cần chú ý là ở nhiệt độ cao phản ứng cháy CO lại xảy ra thuận nghịch:

$$2CO + O_2 \rightleftarrows 2CO_2$$



Hình 89. Đồ thị biểu diễn cân bằng $CO + O_2 \rightleftarrows 2CO_2$

Từ hình 89 cho thấy dưới 1500^{0}C cân bằng chuyển dịch hầu như hoàn toàn sang phải, lượng CO trong hỗn hợp còn lại không đáng kể, ở nhiệt độ cao hơn - chẳng hạn ở 2500^{0}C - cân bằng chuyển mạnh sang trái, trong hỗn hợp có khoảng 40% C ở dạng CO và 60% C ở dạng CO_2, trên 4000^{0}C (dưới áp suất 10atm) cân bằng đã chuyển dịch hầu như hoàn toàn theo chiều nghịch, lượng khí CO_2 trong cân bằng là vô cùng nhỏ.

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEMQUYNHON

Phản ứng với clo

- Phản ứng giữa CO với Clo xảy ra trong bóng tối ở 500°C tạo ra *photgen* (cacbonyl clorua) theo phương trình:

$$CO + Cl_2 = COCl_2 \quad \Delta H^0 = -112,95 \text{ kJ / mol}$$

- Photgen $COCl_2$ là chất dạng khí, nhiệt độ nóng chảy – 126°C, nhiệt độ sôi +8,2°C, không màu, có mùi cỏ thối, ít tan trong nước nhưng bị nước phân hủy:

$$COCl_2 + H_2O = 2HCl + CO_2$$

tan nhiều hơn trong hidrocacbon như benzen, toluen... Photgen có độc tính cao, có tác dụng tích lũy lâu trong cơ thể, làm mất khả năng phân biệt vị giác của con người.

- Photgen khá hoạt động về mặt hóa học, phản ứng mạnh với nhiều chất hữu cơ nên được dùng nhiều trong tổng hợp hữu cơ.

Phụ chú 126. • Cacbon oxit cũng hóa hợp trực tiếp với flo và brom tạo ra ***cacbonyl florua*** COF_2 hóa rắn ở –114°C và sôi ở –83°C; ***cacbonyl bromua*** $COBr_2$ sôi ở 65°C. Cả hai hợp chất đều bị nước phân hủy tương tự photgen nhưng COF_2 bị thủy phân nhanh hơn photgen còn $COBr_2$ lại chậm hơn.

Phản ứng với lưu huỳnh, selen, telu

- Cacbon oxit phản ứng với hơi lưu huỳnh chỉ xảy ra ở nhiệt độ cao tạo ra hợp chất cacbon oxi sunfua COS:

$$CO + S \rightleftarrows COS \quad \Delta H^0 = -33,47 \text{ kJ / mol}$$

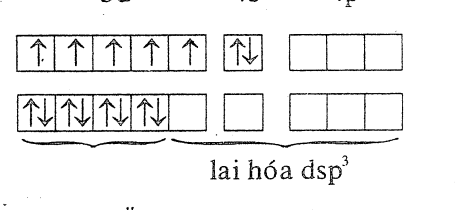
COS có cấu tạo thẳng O = C = S, là chất khí không màu không mùi, nóng chảy ở –139°C, sôi ở –48°C, tan nhiều trong nước và thủy phân dần tạo ra $CO_2 + H_2S$.

- Cacbon oxit cũng hóa hợp với selen và telu tạo ra các hợp chất COSe và COTe đều ở dạng khí.

Phản ứng với kim loại

- Cacbon oxit có khả năng kết hợp với một số kim loại họ d tạo ra *hợp chất cacbonyl kim loại* điển hình là $Ti(CO)_7$, $Fe(CO)_5$, $Cr(CO)_6$, $Ni(CO)_4$. Sự tạo thành các hợp chất đó theo cơ chế "cho-nhận" nhờ các cặp electron trong phân tử CO đặt vào các obitan còn trống của kim loại họ d tạo ra liên kết σ:

- Chẳng hạn với $Fe(CO)_5$:



Năm obitan lai hóa dsp^3 tạo ra năm liên kết σ nhờ năm cặp electron của năm phân tử CO. Các phản ứng tạo thành $Fe(CO)_5$, $Ni(CO)_4$:

$$Fe + 5CO \xrightarrow{150\text{-}200^0C} Fe(CO)_5$$

$$Ni + 4CO \xrightarrow{50^0C} Ni(CO)_4 \quad (\text{niken tetracacbonyl})$$

– Nói chung , đa số cacbonyl kim loại nguyên tố họ d đều ở dạng tinh thể, dễ tan trong nước và trong dung môi hữu cơ. Cũng như cacbon oxit, các cacbonyl đều cực kỳ độc, có độ bền cao hơn những cacbonyl khác.

– Khi đun nóng cacbonyl bị phân hủy thành kim loại, vì vậy được dùng để điều chế kim loại tinh khiết, ví dụ khi đun nóng $Ni(CO)_4$ ở 180 – 200°C tạo ra Ni nguyên chất :

$$Ni(CO)_4 \xrightarrow{180\text{-}200^0C} Ni + 4CO\uparrow$$

– Các cacbonyl thể hiện tính oxi hóa – khử, chẳng hạn $Fe(CO)_5$ thể hiện tính khử khi nung trong không khí :

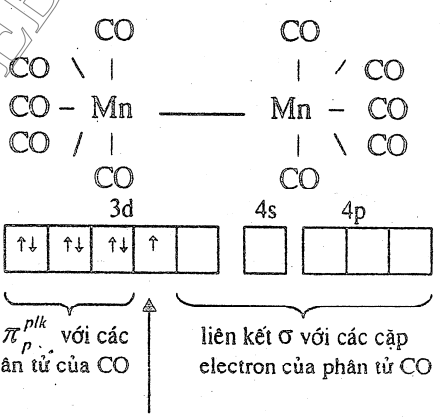
$$\overset{0}{4Fe(CO)_5} + 13O_2 = \overset{+3}{2Fe_2O_3} + 20CO_2$$

và thể hiện tính oxi hóa khi tác dụng với chất khử mạnh :

$$\overset{0}{4Fe(CO)_5} + 2Na \xrightarrow{NH_3\ \text{lỏng}} \overset{-2}{Na_2[Fe(CO)_4]} + CO\uparrow$$

o Một số kim loại chuyển tiếp họ d có số lẻ electron lại tạo ra cacbonyl hai nhân dạng claste là những hợp chất trong phân tử có tồn tại liên kết hóa học giữa các nguyên tử của các nguyên tố chuyển tiếp họ d, ví dụ $[Mn(CO)_5]_2$, $[Tc(CO)_5]_2$, $[Re(CO)_5]_2$, $[Co(CO)_5]_2$, $[Mn(CO)_4]_2$ v.v...

Trong phân tử những cacbonyl dạng claste này có tồn tại liên kết σ M – M do sự ghép đôi hai electron độc thân của hai nguyên tử kim loại M. Ví dụ :



WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEMQUYNHON

Phản ứng với nước

- Ở điều kiện thường, cacbon oxit không tác dụng với nước, nhưng ở nhiệt độ cao và áp suất cao CO hóa hợp với nước tạo ra axit fomic tự do :

$$CO + H_2O \xrightarrow{\text{p cao ; nhiệt độ cao}} HCOOH$$

- Khi nung nóng đến 300°C có Fe_2O_3 xúc tác cân bằng sau đây chuyển theo chiều thuận :

$$CO + H_2O\,(\text{hơi}) \rightleftharpoons H_2 + CO_2$$

Vì vậy khi cho hỗn hợp gồm CO và H_2O qua CaO nung nóng điều chế được H_2 theo phương trình :

$$CO + H_2O + CaO \xrightarrow{500^oC} CaCO_3 + H_2$$

Phản ứng với dung dịch kiềm

- Ở điều kiện thường, cacbon oxit không tác dụng với kiềm, nhưng ở nhiệt độ cao và áp suất cao CO hóa hợp với NaOH tạo ra natri fomiat tự do :

$$CO + NaOH \xrightarrow{\text{p cao ; nhiệt độ cao}} HCOONa$$

- Từ phản ứng với H_2O và với dung dịch NaOH, dẫn đến kết luận CO là *anhidrit của axit fomic.*

Phản ứng với các hợp chất khác

- Ở nhiệt độ cao, cacbon oxit khử được nhiều *oxit kim loại* nên được dùng trong công nghiệp luyện kim, điển hình là phản ứng khử sắt oxit :

$$Fe_3O_4 + 4CO \xrightarrow{\text{nhiệt độ cao}} 3Fe + 4CO_2 \qquad \Delta H = -19\ kJ$$

- Trong dung dịch , cacbon oxit thường chỉ thể hiện tính khử với tốc độ rõ rệt khi có mặt của chất xúc tác, chẳng hạn $KMnO_4$ oxi hóa CO nhanh hơn khi có Ag làm xúc tác, CO khử nhanh $K_2Cr_2O_7$ khi có xúc tác là muối thủy ngân, $KClO_3$ – cần xúc tác là OsO_4 :

$$2KMnO_4 + 3CO + KOH + H_2O \xrightarrow{(Ag)} 3KHCO_3 + 2MnO_2\downarrow$$

$$K_2Cr_2O_7 + 3CO + KOH + 4H_2O \xrightarrow{(HgO)} 3KHCO_3 + 2Cr(OH)_3\downarrow$$

$$KClO_3 + 3CO + 3KOH \xrightarrow{OsO_4} 3KHCO_3 + KCl$$

- Trong dung dịch , CO phản ứng với $PdCl_2$ theo phương trình :

$$PdCl_2 + CO + H_2O = Pd + 2HCl + CO_2\uparrow$$

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEMQUYNHON

là phản ứng dùng để phát hiện dấu vết CO trong hỗn hợp khí, ngay cả lượng rất nhỏ cũng phát hiện dễ dàng, do Pd kim loại tách ra dưới dạng rất nhỏ làm cho dung dịch có màu đỏ sẩm.

◦ Phản ứng dùng định lượng khí CO là phản ứng tác dụng với I_2O_5:

$$I_2O_5 + 5CO = I_2 + 5CO_2$$

*(5) Đặc điểm **cấu tạo phân tử của cacbon dioxit CO_2***

Phân tử cacbon dioxit (còn gọi là ***khí cacbonic)*** có cấu tạo thẳng với độ dài liên kết $d\ (C \leftrightarrow O) = 1{,}162\,\mathring{A}$, $\mu = 0$. Trong phân tử CO_2 nguyên tử C ở trạng thái lai hóa sp.

$$:\ddot{O} = C = \ddot{O}:$$

ứng với cấu hình electron

$$(2s_a)^2(2s_b)^2(\sigma_s^{lk})^2(\sigma_x^{lk})^2(\pi_{y,z}^{lk})^4(\pi_{y,z})^4$$

Có 8 electron tham gia tạo thành liên kết, trong đó 4 electron tạo ra 2 liên kết σ và 4 electron tạo ra 2 liên kết π, nên phân tử CO_2 có độ bền cao.

*(6) Phương pháp **điều chế cacbon dioxit***

◦ Phương pháp quen thuộc và tiện lợi nhất để điều chế khí cacbonic trong phòng thí nghiệm là cho axit HCl tác dụng lên $CaCO_3$ trong bình Kíp:

$$CaCO_3 + 2HCl = CaCl_2 + CO_2\uparrow + H_2O$$

khí thu được còn lẫn nhiều tạp khí là hơi HCl và hơi nước; để tách các tạp khí đó phải cho qua bình rửa đựng nước và sau đó làm khô bằng H_2SO_4 đặc.

Phụ chú 127. ◦ Nếu muốn điều chế khí CO_2 hoàn toàn không lẫn không khí, phải đun sôi đá vôi trong nước một thời gian lâu, sau đó lắp vào bình Kíp khi đá còn ẩm. Một lượng nhỏ khí O_2 còn sót lại được cho qua ống đựng Cu vỏ bào nung nóng, O_2 sẽ bị hấp thụ hết.
◦ Khi điều chế CO_2 đặc biệt tinh khiết, người ta dùng phương pháp đun nóng $NaHCO_3$ tinh khiết trong dụng cụ chịu nhiệt:

$$2NaHCO_3 = Na_2CO_3 + CO_2\uparrow + H_2O$$

◦ Người ta cũng lấy khí CO_2 từ CO_2 lỏng chứa trong các bom bằng thép, loại CO_2 lỏng này có độ tinh khiết khá cao (98-99%) nhưng vẫn còn chứa một ít lượng khí oxi, nitơ, cacbon oxit, đôi khi còn lẫn H_2S, SO_2.

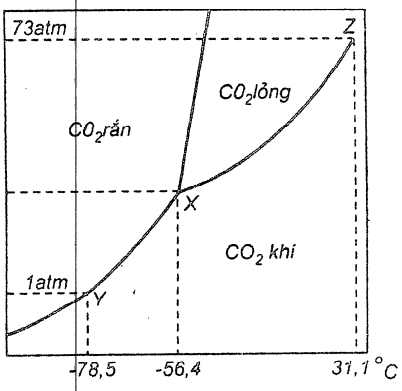
◦ Trong công nghiệp, khí CO_2 được sản xuất bằng phương pháp đốt cháy than đá trong oxi hoặc trong không khí, đồng thời cũng là sản phẩm phụ của quá trình nung vôi hoặc quá trình lên men rượu:

$$C_6H_{12}O_6 \overset{men}{=} 2C_2H_5OH + 2CO_2\uparrow$$

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEM.QUYNHON

(7) *Tính chất lý học và ứng dụng của cacbon dioxit*

- Cacbon dioxit là chất khí không màu, không mùi, vị hơi chua. Tỉ khối so với không khí là 1,5292. Khối lượng riêng ở điều kiện chuẩn là 1,9769 g / lit. Khối lượng riêng của CO_2 rắn là 1,53 g / cm^3.



Hình 90. Giản đồ trạng thái của CO_2

Từ giản đồ trạng thái của CO_2 (hình 90) cho thấy:

- Nhiệt độ tới hạn (Z) là 31,3°C, ứng với áp suất là 73 atm.
- Điểm ba (X) là điểm có tồn tại cân bằng ba pha ứng với nhiệt độ –56,4 °C và áp suất 5,11 atm
- Điểm sôi của CO_2 lỏng(Y) là –78,5°C ở áp suất khí quyển 1 atm.

- Cacbon dioxit là chất dễ hóa lỏng và dễ hóa rắn, nóng chảy ở –54,6°C với áp suất 5,11 atm, dưới 60 atm và nhiệt độ thường, CO_2 hóa lỏng thành chất lỏng không màu được cất trữ trong các bình hình bom bằng thép. Khi làm lạnh đột ngột, cacbon dioxit sẽ hóa rắn thành khối trắng như tuyết gọi là *tuyết cacbonic* hoặc *nước đá khô*.

Do có điểm ba nằm cao hơn áp suất khí quyển nên tuyết cacbonic không nóng chảy dưới áp suất khí quyển mà thăng hoa ở –78,5°C.

- Cacbon dioxit không cháy và không duy trì sự cháy với những loại nhiên liệu thông thường, nên được dùng làm chất chữa cháy. Nhưng với những chất có ái lực với oxi lớn hơn cacbon sẽ cháy được trong khí quyển CO_2, chẳng hạn Mg.
- Cacbon dioxit không duy trì sự sống đối với con người, các vi khuẩn và nấm mốc không phát triển được trong môi trường khí CO_2, nên thực phẩm có thể cất giữ rất lâu trong khí quyển CO_2 mà không bị hỏng.
- Cacbon dioxit tan khá nhiều trong nước tạo ra dung dịch axit yếu. Tan được trong rượu.

Bảng 77

Độ tan của cacbon dioxit trong nước

t°C	Thể tích CO_2 trong 1 thể tích H_2O	Thể tích CO_2 trong100g H_2O	t°C	Thể tích CO_2 trong 1 thể tích H_2O	Thể tích CO_2 trong100g H_2O	t°C	Thể tích CO_2 trong 1 thể tích H_2O	Thể tích CO_2 trong100g H_2O
0	1,713	0,3347	20	0,878	0,1689	40	0,530	0,0974
10	1,194	0 , 2319	25	0,759	0,1450	50	0,436	0,0762
15	1,019	0, 1971	30	0,665	0,1259	60	0,359	0,0577

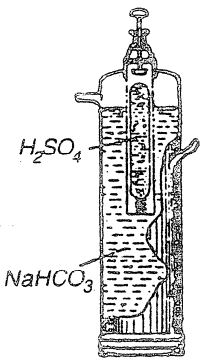
WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEM.QUYNHON

Phụ chú 128 . 1/ ◦ Nồng độ CO_2 trong không khí đến khoảng 3% chưa có nguy hại cho con người nhưng đã có tác động đến trung ương thần kinh do sự kích thích của CO_2 tan trong máu; nếu nồng độ trên 10% có thể nhanh chóng tử vong.

◦ Hỗn hợp gồm O_2 và 6%CO_2 được dùng cấp cứu trong trường hợp khó thở hoặc bị ngộ độc.

2/ ◦ Bảng 77 cho thấy độ tan bão hòa CO_2 ở các nhiệt độ khác nhau, dung dịch nước bão hòa CO_2 trong các điều kiện thường có nồng độ bằng 0,04M và có pH = 4. Làm lạnh dung dịch bão hòa có thể tách được những tinh thể hidrat $CO_2 . 6H_2O$.

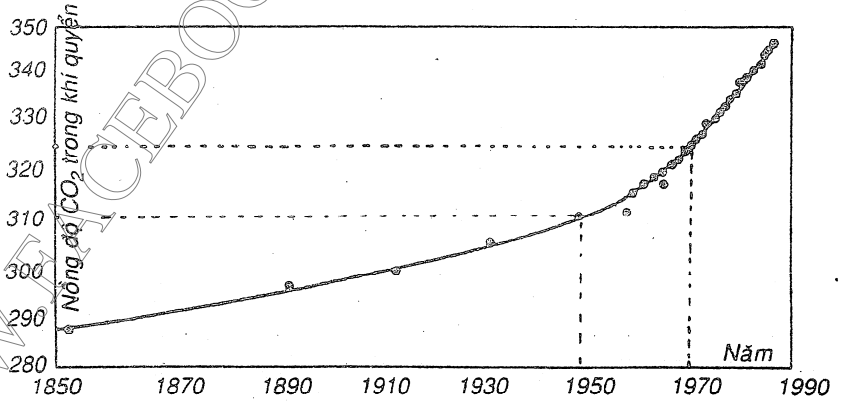
◦ Dựa vào độ tan nhiều trong nước của CO_2, người ta đã sản xuất nước khoáng nhân tạo, chủ yếu là dung dịch CO_2 bão hòa và một ít muối. Các loại nước giải khát ngoài CO_2 bão hòa còn thêm một ít đường và hương liệu (chanh, cam ...).



Hình 91. Sơ đồ bình chữa cháy bằng CO_2

3/ ◦ Một trong những ứng dụng quan trọng của CO_2 là chữa cháy , với nguyên tắc ngăn cản không cho O_2 tiếp xúc với vật đang cháy và làm lạnh chất đang cháy xuống dưới nhiệt độ bốc cháy của vật. Một dụng cụ chữa cháy là bình chữa cháy, hình 91 mô tả dụng cụ đó. Trong bình chữa cháy đựng dung dịch $NaHCO_3$ đậm đặc và chất tạo bọt, phần trên có bầu thủy tinh đựng H_2SO_4 đặc . Khi thao tác chữa cháy , đập chốt vào bầu thủy tinh, bầu vỡ, H_2SO_4 tiếp xúc với dung dịch $NaHCO_3$, chất lỏng bão hòa khí CO_2 thoát ra phủ lớp bọt lên vật đang cháy, làm hạ nhiệt độ ở vật đang cháy và chủ yếu cách ly được vật cháy với môi trường cháy.

◦ Người ta cũng dùng những bình nhỏ chứa CO_2 lỏng, khi bay hơi, vật đang cháy vừa bị làm lạnh ngay vừa cách ly vật đang cháy khỏi môi trường cháy. Phương pháp này có ưu điểm hơn phương pháp trên là không để lại chất bã và đồ vật không bị hư hỏng.



Hình 92 . Nồng độ khí cacbonic trong khí quyển (trên trục tung ghi số phân tử CO_2 so với 1 triệu phân tử không khí)

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEM.QUYNHON

4/ ◦ Khí CO_2 có liên quan mật thiết đến môi trường. Trong khí quyển, CO_2 hấp thụ một phần bức xạ nhiệt của Mặt Trời, và ngược lại bức xạ nhiệt phát ra từ Trái Đất bị khí CO_2 hấp thụ mạnh sau đó phát trở lại Trái Đất làm cho Trái Đất ấm lên. Khi lượng khí CO_2 trong khí quyển tăng lên nhiều một mặt làm lạnh tầng khí quyển, mặt khác lại làm cho khí quyển ở tầng đối lưu gần bề mặt Trái Đất nóng lên.

◦ Lớp CO_2 trong khí quyển tương tự lớp che nhà kính dùng trồng cây xanh ở xứ lạnh , nên hiện tượng Trái Đất nóng lên được gọi là *hiệu ứng nhà kính* hay *hiệu ứng nhà xanh* . Hiệu ứng nhà kính đã gây nhiều bất lợi cho sự sống trên Trái Đất.

◦ Hình 92 cho thấy nồng độ của CO_2 trong khí quyển tăng lên nhanh chóng, từ năm 1950 là 0,031%, đến năm 1990 đã tăng lên 0,035% theo tổng số phân tử CO_2 so với số phân tử không khí. Người ta đã dự đoán rằng đến năm 2017 khí thải CO_2 từ nhiên liệu , chất đốt sẽ làm cho độ dày tầng khí quyển giảm 3%.

(8) Tính chất hóa học của cacbon dioxit

Là chất có tính axit đồng thời có tính oxi hóa nên CO_2 phản ứng với nhiều chất có tính bazơ và chất có tính khử mạnh.

Phản ứng với kim loại

Ở nhiệt độ cao một số kim loại có ái lực với oxi lớn hơn so với cacbon sẽ phản ứng với CO_2, ví dụ ở 500°C Mg, Al cháy trong CO_2 tạo ra cacbon ; Ca tạo ra CaC_2 :

$$2Mg + CO_2 = 2MgO + C$$
$$4Al + 3CO_2 = 2Al_2O_3 + 3C$$
$$5Ca + 2CO_2 = 4CaO + CaC_2$$

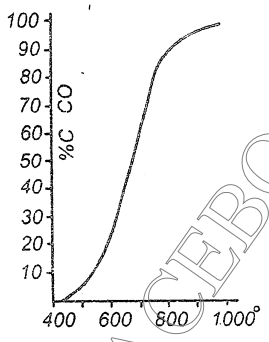
Phản ứng với cacbon

Ở nhiệt độ cao, cacbon tiếp tục khử CO_2 tạo ra cacbon oxit :

$$CO_2 + C \rightleftharpoons 2CO \qquad (1)$$

Thực chất là phản ứng thuận nghịch. Từ hình 93 trên đường cong cho thấy nhiệt độ dưới 400°C thực tế cân bằng (1) chuyển sang trái và trên 1000°C chuyển hoàn toàn sang phải . Nói cách khác trong điều kiện thường, khí CO_2 hết sức bền, khi nhiệt độ tăng đến 1000°C, cacbon khử hoàn toàn CO_2 thành CO.

Ở nhiệt độ trong khoảng 400 ÷ 500°C cân bằng (1) được thiết lập nhanh chóng khi có chất xúc tác ví dụ Fe_3C.



Hình 93 . Đồ thị biểu diễn cân bằng $CO_2 + C \rightleftharpoons 2CO$

Phản ứng nhiệt phân

Khí cacbonic rất bền với nhiệt , trên 1000°C bắt đầu phân hủy tạo ra CO và O_2 :

$$2CO_2 \rightleftharpoons 2CO + O_2$$

Khi nhiệt độ tăng cao hơn đến 2000°C cân bằng phân hủy có thể đạt 75%.

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEMQUYNHON

Phản ứng với bazơ, oxit bazơ

Là oxit axit nên dễ tác dụng với bazơ, oxit bazơ, với muối ở ngay nhiệt độ thường :

$$CO_2 + CaO = CaCO_3$$

$$CO_2 + 2KOH = K_2CO_3 + H_2O$$

$$2CO_2 + BaCO_3 + H_2O = Ba(HCO_3)_2$$

Phản ứng với amoniac

◦ Trong dung dịch nước, khí cacbonic tác dụng với dung dịch amoniac tạo ra muối amoni cacbonat và amoni hidrocacbonat :

$$CO_2 + 2NH_3 + H_2O = (NH_4)_2CO_3$$

$$CO_2 + NH_3 + H_2O = NH_4HCO_3$$

◦ Khí CO_2 khô hóa hợp với khí amoniac khô ở điều kiện thường tạo thành ***muối amoni cacbamat*** (là muối của axit amidocacbonic) :

$$CO_2 + 2NH_3 \rightarrow O=C(NH_2)-ONH_4$$

(amoni cacbamat)

Phụ chú 129 . 1/ Muối amoni cacbamat kém bền, khi đun nóng bị phân hủy thành NH_3 và CO_2 :

$$O = C(NH_2)ONH_4 = CO_2 + 2NH_3$$

2/ ◦ Khi đun nóng đến 180^0C dưới áp suất 190 atm amoni cacbamat mất 1 phân tử H_2O tạo thành *ure (cacbamit)* :

$$O = C(NH_2)ONH_4 \rightarrow O = C(NH_2)_2 + H_2O$$

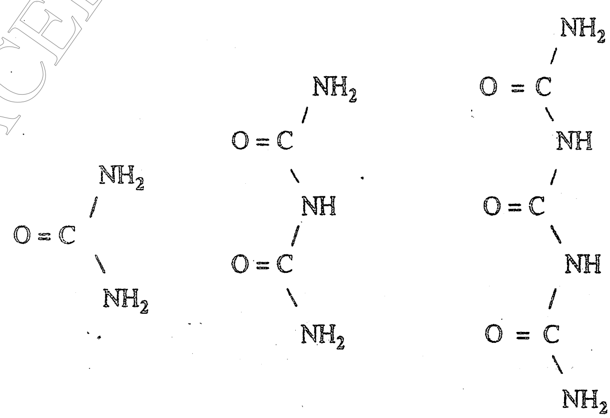
◦ Ure là chất rắn tinh thể không màu, nóng chảy ở 133^0C, dễ tan trong nước, có tính bazơ rất yếu ($K_1 = 2.10^{-14}$), được dùng làm phân bón gọi là ***phân ure***.

◦ Dưới tác dụng của các loại vi khuẩn có trong đất, phân tử ure hóa hợp với 2 phân tử H_2O chuyển thành amoni cacbonat :

$$O = C(NH_2)_2 + 2H_2O \rightarrow (NH_4)_2CO_3$$

$(NH_4)_2CO_3$ tiếp tục bị thủy phân tạo ra amoniac, vì vậy phân ure và nước tiểu động vật đều có mùi khai.

◦ Nếu đun nóng ure đến 160^0C có thể tạo ra những tinh thể không màu biure và triure :



(Ure) (biure) (triure)

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEM.QUYNHON

3/ ◦ Khi thay nguyên tử O trong phân tử ure bằng nguyên tử S chuyển thành *thioure (thiocacbamit)* $S=C(NH_2)_2$.

◦ Hợp chất này có thể điều chế bằng cách cho thiophotgen tác dụng với amoniac :

$$S=CCl_2 + 2NH_3 \rightarrow S=C(NH_2)_2$$

(thiophotgen) (thiourê)

Là chất tinh thể không màu, nóng chảy có phân hủy ở gần 180^0C, tan nhiều trong nước.

◦ Người ta cũng đã điều chế được seleno-ure $Se=C(NH_2)_2$. Là chất rắn nóng chảy ở 200^0C.

8.9. Axit cacbonic và muối cacbonat

(1). Axit cacbonic

◦ Khí cacbonic tan trong nước khá nhiều, khi tan một phần tác dụng với nước tạo ra axit yếu theo sơ đồ :

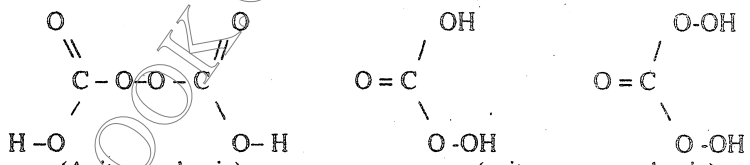
$$CO_2 + 2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + [HCO_3]^- \qquad K_1 = 4{,}5.10^{-7}$$

$$[HCO_3]^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + [CO_3]^{2-} \qquad K_2 = 4{,}810^{-11}$$

$$CO_2 + H_2O \rightleftharpoons H^+ + [HCO_3]^- \rightleftharpoons H^+ + [CO_3]^{2-}$$

◦ Những phân tử H_2CO_3 không bền, không tách được ở trạng thái tự do. Khi đun nóng dung dịch cân bằng trên chuyển dịch mạnh sang trái tạo ra CO_2, và ngược lại khi kiềm hóa, cân bằng chuyển sang phải tạo ra muối hidrocacbonat hoặc muối cacbonat.

Phụ chú 130. 1/ Từ muối cacbonat người ta đã điều chế hai dẫn xuất peoxi của *axit pecacbonic* ($H_2C_2O_6$) và *axit monopecacbonic* (H_2CO_4 và H_2CO_5) :



(Axit pecacbonic) (axit monopecacbonic)

2/ Khi điện phân dung dịch cacbonat đặc ở anot xảy ra quá trình oxi hóa ion CO_3^{2-} thu được ion pecacbonat :

$$2\,CO_3^{2-} - 2e = C_2O_6^{2-}$$

Những muối pecacbonat của K, Rb đều ở trạng thái rắn khi đun nóng bị phân hủy :

$$2K_2C_2O_6 = 2K_2CO_3 + 2CO_2\uparrow + O_2\uparrow$$

bị thủy phân và bị axit phân hủy tạo ra H_2O_2 :

$$K_2C_2O_6 + 2H_2O = 2KHCO_3 + H_2O_2$$

$$K_2C_2O_6 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2CO_2\uparrow + H_2O_2$$

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEM.QUYNHON

(2) Muối cacbonat và muối hidrocacbonat

Axit cacbonic tạo ra hai loại muối chủ yếu là ***muối cacbonat*** (muối trung hòa) chứa anion CO_3^{2-} và ***muối hidrocacbonat*** (muối axit) chứa anion HCO_3^- . Ngoài ra một số nguyên tố còn tạo ra ***muối cacbonat bazơ*** mà trong thành phần phân tử có chứa nhóm OH. Ví dụ :

$\underbrace{Na_2CO_3 \ ; \ BaCO_3}$ $\underbrace{Ca(HCO_3)_2 \ ; \ Mg(HCO_3)_2}$ $\underbrace{[Be(OH)]_2CO_3 \ ; \ [Co(OH)]_2CO_3}$

(Muối cacbonat trung tính) (muối cacbonat axit) (muối cacbonat bazơ)

Màu sắc : ion CO_3^{2-} và ion HCO_3^- đều không màu nên các muối cacbonat và hidrocacbonat đều không màu nếu cation tạo ra muối là không màu. Những cation tạo ra muối có màu thì các muối cacbonat hoặc muối hidrocacbonat có màu đặc trưng của cation Ví dụ : K_2CO_3 không màu vì ion K^+ không màu, nhưng $CoCO_3$ có màu đỏ, $NiCO_3$ màu hồng nhạt do các ion Co^{2+} và Ni^{2+} gây ra.

Khả năng hòa tan : Muối cacbonat kim loại kiềm , amoni ; muối hidrocacbonat kim loại kiềm, amoni, kim loại kiềm thổ (Ca, Sr, Ba) đều tan với độ tan khác nhau, riêng $NaHCO_3$ có độ tan kém hơn. Muối cacbonat các kim loại khác không tan.

Khả năng thủy phân : ◎ Muối cacbonat tan đều bị thủy phân tạo ra môi trường kiềm. Ví dụ :

$$Na_2CO_3 + H_2O \rightleftharpoons NaOH + NaHCO_3$$

◎ Muối hidrocacbonat tan hầu như không bị thủy phân , nhưng khi đun nóng độ thủy phân tăng lên .

Khả năng nhiệt phân : ◎ Muối cacbonat trung tính các kim loại kiềm rất bền với nhiệt nung đến nhiệt độ nóng chảy vẫn chưa bị phân hủy, nhưng khi nung ở nhiệt độ cao hơn nhiệt độ nóng chảy đã bị phân hủy một phần :

$$M_2CO_3 = M_2O + CO_2\uparrow$$

	Li_2CO_3	Na_2CO_3	K_2CO_3	Rb_2CO_3	Cs_2CO_3
Nhiệt độ nóng chảy (^0C)	735	852	894	837	–

◎ Muối cacbonat trung hòa các kim lại còn lại đều bị nhiệt phân hủy tạo ra oxit kim loại và CO_2, mức độ phân hủy phụ thuộc độ bền của muối. Ví dụ :

	$MgCO_3$	$CaCO_3$	$SrCO_3$	$BaCO_3$
Bắt đầu phân hủy ở nhiệt độ ^0C	540	897	1290	>1360

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEMQUYNHON

- Muối hidrocacbonat kim loại kiềm và kiềm thổ đều bị nhiệt phân thành muối cacbonat trung hòa :

$$Mg(HCO_3)_2 = MgCO_3 + CO_2\uparrow + H_2O$$
$$2NaHCO_3 = Na_2CO_3 + CO_2\uparrow + H_2O$$

- Khi nung nóng muối cacbonat bazơ chuyển thành muối cacbonat trung hòa, sau đó tiếp tục nhiệt phân thành oxit kim loại :

$$ZnCO_3.2Zn(OH)_2.2H_2O = ZnCO_3 + 2ZnO + 4H_2O$$
$$2PbCO_3.Pb(OH)_2 = 3PbO + 2CO_2\uparrow + H_2O$$
$$[Mg(OH)]_2CO_3 = 2MgO + CO_2\uparrow + H_2O$$

Khả năng tác dụng với axit , bazơ , muối

- Tất cả các loại muối cacbonat đều bị axit phân hủy kể cả axit axetic tạo ra CO_2 :

$$PbCO_3 + 2CH_3COOH = Pb(CH_3COO)_2 + CO_2\uparrow + H_2O$$
$$Ba(HCO_3)_2 + 2HCl = BaCl_2 + 2CO_2\uparrow + 2H_2O$$
$$[Mg(OH)]_2CO_3 + 2H_2SO_4 = 2MgSO_4 + CO_2\uparrow + 3H_2O$$

- Muối cacbonat axit tác dụng với bazơ và muối cacbonat bazơ tác dụng với axit đều tạo ra muối trung hòa :

$$NaHCO_3 + NaOH = Na_2CO_3 + H_2O$$
$$[Be(OH)]_2CO_3 + 2KHCO_3 = 2BeCO_3\downarrow + K_2CO_3 + 2H_2O$$

Điều chế muối cacbonat

- Muối cacbonat trung hòa được điều chế bằng cách cho dung dịch muối tương ứng tác dụng với muối cacbonat kim loại kiềm hoặc muối cacbonat amoni thu được kết tủa :

$$FeSO_4 + Na_2CO_3 = FeCO_3\downarrow + Na_2SO_4$$

- Cho muối hidrocacbonat kim loại kiềm tác dụng với dung dịch muối kim loại tương ứng :

$$NiCl_2 + 2NaHCO_3 = NiCO_3\downarrow + 2NaCl + CO_2\uparrow + H_2O$$

- Khi cho lượng dư khí CO_2 tác dụng với muối cacbonat trung hòa tạo ra muối cacbonat axit :

$$MgCO_3 + CO_2 + H_2O = Mg(HCO_3)_2$$

- Khi cho dung dịch muối của một số kim loại tác dụng với dung dịch muối cacbonat kim loại kiềm không tạo ra muối cacbonat trung tính mà tạo ra muối cacbonat bazơ :

$$MgCl_2 + 2Na_2CO_3 + H_2O = [Mg(OH)]_2CO_3\downarrow + 4NaCl + CO_2\uparrow$$
$$(MgCO_3.Mg(OH)_2)$$
$$3Pb(NO_3)_2 + 2Na_2CO_3 + 2NaOH = [Pb(OH)_2.2PbCO_3]\downarrow + 6NaNO_3$$

- Muối cacbonat kim loại hóa trị 3 như Al^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+} không tồn tại, khi cho muối tan các kim loại đó tác dụng với muối cacbonat kim loại kiềm hoặc amoni không tạo ra muối cacbonat mà tạo ra kết tủa hidroxit :

$$2AlCl_3 + 3Na_2CO_3 + 3H_2O = 2Al(OH)_3\downarrow + 3CO_2\uparrow + 6NaCl$$

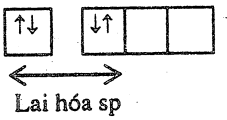
WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEM.QUYNHON

8.10. Một số hợp chất khác của cacbon (cacbon disunfua; xian; axit xianhidric; axit xianic; axit thioxianic)

(1) Cacbon disunfua (CS_2)

◦ Khi thay thế nguyên tử oxi trong phân tử CO_2 bằng nguyên tử S sẽ chuyển thành cacbon disunfua CS_2. Cũng như phân tử CO_2, COS, nguyên tử C trong phân tử CS_2 cũng ở trạng thái lai hóa sp :

O = C = O O = C = S S = C = S



Lai hóa sp

Trong công nghiệp cacbon disunfua được điều chế bằng cách cho hơi lưu huỳnh qua lớp than nung nóng ở 1000^0C :

$$C + 2S\,(\text{hơi}) = CS_2$$

Khác với phản ứng C với O_2 là quá trình phát nhiệt, quá trình tạo ra CS_2 trực tiếp từ C và S lại là quá trình thu nhiệt.

◦ Cacbon disunfua nguyên chất là chất lỏng không màu, nhưng thường có màu vàng do lẫn tạp chất. Dễ bay hơi, sôi ở 46^0C, hóa rắn ở -109^0C. Hơi của CS_2 rất độc và dễ bốc cháy trong không khí tạo ra ngọn lửa màu lam :

$$CS_2 + 3O_2 = CO_2 + SO_2$$

◦ Cacbon disunfua hầu như không tan trong nước, trên 150^0C mới bị thủy phân :

$$CS_2 + 2H_2O = CO_2 + 2H_2S$$

◦ Tương tự CO_2, cacbon disunfua *là anhidrit axit*, khi tác dụng với muối sunfua tạo ra muối của axit thiocacbonic (H_2CS_3) :

$$K_2S + CS_2 = K_2CS_3 \quad (\text{kali thiocacbonat})$$

tương tự phản ứng $K_2O + CO_2 = K_2CO_3$ (kali cacbonat)

◦ Axit thiocacbonic tự do bền hơn axit cacbonic, có thể được điều chế bằng cách cho muối tương ứng tác dụng với axit mạnh :

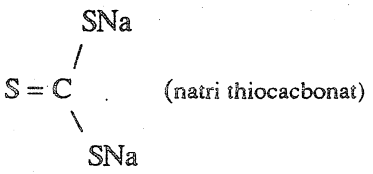
$$(NH_4)_2CS_3 + 2HCl = H_2CS_3 + 2NH_4Cl$$

◦ Trong dung dịch nước, axit thiocacbonic là axit yếu, trong dung dịch loãng bị phân hủy :

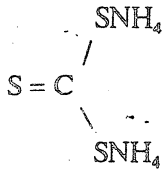
$$H_2CS_3 + 3H_2O = H_2CO_3 + H_2S$$

◦ Các muối natri, kali, amoni thiocacbonat đều bền và có màu :

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEM.QUYNHON



(natri thiocacbonat)



(amoni thiocacbonat)

- Khác với CO_2 có tính oxi hóa, CS_2 có ***tính khử***, bị clo oxi hóa khi có mặt chất xúc tác :

$$CS_2 + 3Cl_2 = CCl_4 + S_2Cl_2$$

- Cacbon disunfua là dung môi rất tốt cho các loại chất mỡ, dầu và nhựa... trong phòng thí nghiệm dùng để hòa tan lưu huỳnh, trong công nghiệp dùng để chiết một số chất ra khỏi sản phẩm của thiên nhiên.

(2) Xian (xianogen)

- Phân tử xian có cấu tạo kép $(CN)_2$ dạng thẳng :

$$:N \equiv C - C \equiv N:$$

độ dài liên kết $d(C \leftrightarrow C) = 1,37Å$; $d(N \leftrightarrow C) = 1,43Å$.

- Xian được điều chế bằng cách đun nóng hỗn hợp thủy ngân xianua $Hg(CN)_2$ và thủy ngân clorua $HgCl_2$ ở 400^0C :

$$Hg(CN)_2 + HgCl_2 = Hg_2Cl_2 + (CN)_2$$

hoặc đun nóng bạc xianua :

$$2AgCN = 2Ag + (CN)_2$$

hoặc cho $CuSO_4$ tác dụng với natri xianua :

$$2CuSO_4 + 4NaCN = 2Na_2SO_4 + 2CuCN + (CN)_2$$

- Xian là chất khí không màu, hóa rắn ở $-34,4^0C$ và sôi ở $-20,7^0C$. Rất độc.
- Dễ bốc cháy trong không khí tạo ra CO và nitơ :

$$(CN)_2 + O_2 = 2CO + N_2$$

- Tan trong nước, khi để lâu bị thủy phân tạo ra axit xianhidricic HCN và axit xianic HNCO theo phương trình :

$$(CN)_2 + H_2O = HCN + HNCO$$

hoặc theo phương trình :

$$(CN)_2 + 4H_2O = (NH_4)_2C_2O_4$$ (amoni oxalat)

- Dưới tác dụng của HCl đặc , xian kết hợp với H_2O tạo ra oxamidua :

$$(CN)_2 + 2H_2O = \begin{matrix} NH_2 - C = O \\ | \\ NH_2 - C = O \end{matrix}$$ (oxamidua)

Xian có nhiều tính chất tương tự halogen, ví dụ phản ứng với dung dịch kiềm :

$$(CN)_2 + 2NaOH = NaCN + NaCNO + H_2O$$

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEMQUYNHON

Tương tự phản ứng của clo với NaOH :

$$Cl_2 + 2NaOH = NaCl + NaClO + H_2O$$

Phụ chú 131. Một số nhóm nguyên tử của vài nguyên tố có tính chất lý hóa học giống các halogen như các nhóm xianogen $(CN)_2$, oxixianogen $(OCN)_2$, thioxianogen $(SCN)_2$, selenoxianogen $(SeCN)_2$ đều được gọi là các ***nhóm giả halogen***.

(3) Axit xianhidric và muối xianua

- Là hợp chất quan trọng của C với N . Phân tử HCN có cấu tạo thẳng :

$$H - C \equiv N :$$

Với độ dài liên kết $d(H \leftrightarrow C) = 1,05Å$; $d(C \leftrightarrow N) = 1,54Å$ và có tính phân cực mạnh với độ dài lưỡng cực là 0,61Å.

- Là hợp chất cộng hóa trị được điều chế từ cacbon oxit và amoniac theo phương trình :

$$CO + NH_3 = HCN + H_2O$$

hoặc cho H_2SO_4 tác dụng với dung dịch natri xianua :

$$NaCN + H_2SO_4 = NaHSO_4 + HCN$$

- Là chất lỏng không màu, có mùi, hóa rắn ở -13^0C và sôi ở $25,6^0C$. Tan trong nước theo bất kỳ tỉ lệ nào tạo ra dung dịch axit yếu (***axit xianhidric***) :

$$HCN + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CN^- \qquad K = 2,1.10^{-9}$$

- Trong dung dịch nước còn bị thủy phân tạo ra amoni fomiat :

$$HCN + 2H_2O = HCOONH_4$$ (amoni fomiat)

- Axit xianhidric và muối xianua đều có độc tính cao, không chỉ theo đường hô hấp mà có thể ngộ độc qua lớp da ngay cả chỗ không có vết thương hở .

- Khi đốt trong khí quyển , HCN cháy cho ngọn lửa màu tím :

$$4HCN + 5O_2 = 4CO_2 + 2N_2 + 2H_2O$$

- Muối của axit xianhidric gọi là ***xianua*** . Ion xianua có cấu tạo :

$$[: C \equiv N :]^-$$

Đa số các xianua đều không màu. Xianua các kim loại hoạt động như kim loại kiềm, kiềm thổ ...đều dễ tan trong nước; xianua các kim loại nặng đều khó tan, ví dụ :

AgCN có tích số tan = $2,3.10^{-15}$ $Cu(CN)_2$ có tích số tan = $3,2.10^{-20}$

$Ni(CN)_2$ có tích số tan = $3,0.10^{-23}$ $Zn(CN)_2$ có tích số tan = $2,6.10^{-13}$

- Do có số electron trong phân tử bằng số electron trong phân tử CO (chất đẳng electron) và có cặp electron tự do ở nguyên tử C, nên ion CN^- cũng có khả năng tạo ra những phức chất với các kim loại chuyển tiếp như :

$K_4[Fe(CN)_6]$ $K_4[Mn(CN)_6]$ $K_4[Co(CN)_6]$ $K_3[Co(CN)_6]$

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEM.QUYNHON

nhờ khả năng đó người ta dùng NaCN hoặc KCN để hòa tan Au trong quá trình luyện vàng trong công nghiệp :

$$4Au + 8NaCN + O_2 + 2H_2O = 4Na[Au(CN)_2] + 4NaOH$$

- Vì là muối của axit yếu nên các xianua như NaCN, KCN khi để trong không khí ẩm bị phân hủy dần :

$$NaCN + CO_2 + H_2O = HCN + NaHCO_3$$

- Nhiều muối xianua kim loại nặng không tan trong nước nhưng lại tan trong xianua kim loại kiềm do tạo ra phức chất tan :

$$Mn(CN)_2 + 4KCN = K_4[Mn(CN)_6]$$

- Cũng như HCN , các xianua đều có ***tính khử***. Khi đun nóng dung dịch bị oxi không khí oxi hóa thành ***muối xianat*** :

$$2NaCN + O_2 = 2NaNCO \quad (\text{natri xianat})$$

Khi đun sôi dung dịch muối xianat với S tạo thành ***muối thioxianat*** :

$$KCN + S = KNCS \quad (\text{kali thioxianat})$$

Các muối xianua được điều chế bằng cách dùng C để khử muối cacbonat :

$$Na_2CO_3 + C + 2NH_3 = 2NaCN + 3H_2O$$
$$Na_2CO_3 + C + CaCN_2 = 2NaCN + CaCO_3$$

Phụ chú 132 . - Loại axit HCN thông thường là hỗn hợp gồm 2 dạng :

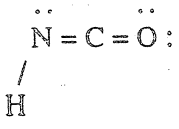
$$H-C\equiv N: \ (1) \quad \rightleftharpoons \quad H-N \rightleftharpoons C: \quad (2)$$

Cả hai dạng đều có thể chuyển hóa lẫn cho nhau bằng cách di chuyển proton. Giữa 2 dạng có một cân bằng động. Ở điều kiện thường, axit xianhidric hầu như chỉ tồn tại ở dạng (1) khi đun nóng có một phần ở dạng (2) .Hai dạng trên được gọi là hai *dạng totome* của axit xianhidric (cũng gọi là hai *dạng hỗ biến*).

- Sự có mặt trong cùng một chất có hai dạng (hay nhiều dạng) khác nhau về cấu trúc phân tử và tồn tại trong cân bằng động với nhau gọi là *hiện tượng totomeri* và những dạng khác nhau đó được gọi là *các totome* .

(4) Axit xianic và muối xianat

- Axit xianic có cấu tạo :



với độ dài liên kết d(H↔N) = 0,99Å ; d(N↔C) = 1,21 Å ; d(C↔O) = 1,17 Å ; ∠(HNC) = 128°.

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEM.QUYNHON

- Axit xianic được điều chế bằng cách cho clo oxi hóa axit HCN :

$$HCN + Cl_2 + H_2O \xrightarrow{Al_2O_3} HNCO + 2HCl$$

- Ở điều kiện thường, axit xianic là chất lỏng dễ bay hơi, hóa hơi ở 24^0C, hóa rắn ở -84^0C. Tan trong nước tạo thành dung dịch axit :

$$HNCO + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + NCO^- \qquad K = 1,2.10^{-4}$$

Trong dung dịch loãng bị thủy phân theo sơ đồ :

$$HNCO + H_2O = CO_2 + NH_3$$

và sau đó tạo ra ure :

$$NH_3 + HNCO \rightarrow O = C(NH_2)_2$$

- Tác dụng với bazơ tạo ra muối xianat :

$$HNCO + NaOH = NaNCO + H_2O$$

- Muối của axit xianic gọi là ***muối xianat*** có chứa anion (NCO^-). Các xianat tan đều bị thủy phân tạo thành amoniac và muối cacbonat :

$$KNCO + 2H_2O = NH_3 + KHCO_3$$

- Bị phân hủy ở nhiệt độ cao :

$$4KNCO = 2KCN + K_2CO_3 + CO + N_2$$

- Một số muối xianat kim loại nặng khó tan trong nước như AgNCO có tích số tan $2,3.10^{-7}$.

Phụ chú 133 . 1/ Amoni xianat NH_4NCO có vai trò quan trọng vì lần đầu tiên từ chất này đã điều chế nhân tạo được chất hữu cơ là ure từ chất vô cơ :

$$NH_4 - N = C = O \rightarrow O = C(NH_2)_2$$

2/ Một chất có công thức phân tử như axit xianic nhưng khác nhau về cách sắp xếp các nguyên tử trong phân tử đó là ***axit fuminic :***

H – N = C = O (Axit xianic) H – O – N ⇉ C : (axit fuminic)

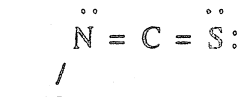
Trong các muối của axit fuminic thì quan trọng hơn cả là thủy ngân fuminat $Hg(ONC)_2$ được dùng làm chất nổ, khi va chạm phân hủy theo phương trình :

$$Hg(ONC)_2 = Hg + 2CO\uparrow + N_2\uparrow$$

Các kíp đạn thường chứa hỗn hợp 25% thủy ngân fuminat + 50% kali clorat + 25% antimon trisunfua .

(5) *Axit thioxianic và muối thioxianat*

- Khi thay nguyên tử O trong phân tử axit xianic HNCO bằng nguyên tử S sẽ chuyển thành phân tử ***axit thioxianic*** HNCS (còn có tên là ***axit sunfoxianhidric***) có cấu tạo phân tử tương tự phân tử axit xianic :



WWW.FACEBOOK.COM/HOCHEM.QUYNHON

với độ dài liên kết d(H ↔ N) = 0,99 Å , d(N ↔ C) = 1,22 Å, d(C ↔ S) = 1,56 Å, ∠(HNC) = 130^0.

- Axit thioxianic tồn tại hai dạng totome :

$$H-N=C=S \rightleftharpoons N\equiv C-S-H$$

Được điều chế bằng cách cho KNCS tác dụng với $KHSO_4$ trong chân không :

$$KNCS + KHSO_4 = K_2SO_4 + HNCS$$

- Ở điều kiện thường là chất khí không màu, rất không bền, chỉ tồn tại ở nhiệt độ thấp hoặc trong dung dịch loãng dưới 5%. Khi làm lạnh bằng không khí lỏng thu được chất rắn màu trắng nóng chảy ở -110^0C và phân hủy ở gần $+3^0$C.
- Tan trong nước theo bất kỳ tỉ lệ nào tạo thành dung dịch axit mạnh :

$$HNCS + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + NCS^- \qquad K = 1,4.10^{-1}$$

- Tác dụng với chất oxi hóa mạnh như $KMnO_4$, H_2O_2 chuyển hóa thành HCN :

$$HNCS + H_2O_2 = HCN + H_2SO_4 + 2H_2O$$

$$5HNCS + 6KMnO_4 + 4H_2SO_4 = 5HCN + 6MnSO_4 + 3K_2SO_4 + 4H_2O$$

- Muối của axit thioxianic gọi là *muối thioxianat*. Đa số đều dễ tan trong nước, một số khó tan như :

$AgNCS$ có tích số tan = $1,1.10^{-12}$ $CuNCS$ có tích số tan = $4,8.10^{-15}$

$Hg_2(NCS)_2$ có tích số tan = $3,0.10^{-20}$ $Pb(NCS)_2$ có tích số tan = $2,1.10^{-5}$

$TlNCS$ có tích số tan = $1,7.10^{-4}$ v.v...

- Nhiều muối thioxianat có màu đặc trưng như :

$Mn(NCS)_2$ màu vàng; $Mn(NCS)_2.4H_2O$ màu xanh tươi ; $Fe(NCS)_3$ màu đỏ thắm; $AgNCS$ màu trắng.

- Giống ion xianua, ion thioxianat có khả năng tạo phức với nhiều ion kim loại như : $K_3[Fe(NCS)_6]$, $K_2[Fe(NCS)_4]$ ...

$$6KNCS + FeCl_3 = K_3[Fe(NCS)_6] + 3KCl$$

- Là chất có tính khử , tác dụng với chất oxi hóa mạnh tạo ra $(NCS)_2$ (thioxian còn gọi là dithioxian) hoặc muối xianat :

$$2KNCS + MnO_2 + 2H_2SO_4 \text{ loãng} = (NCS)_2 + MnSO_4 + K_2SO_4 + 2H_2O$$

$$KNCS + 8KMnO_4 + 10KOH = KNCO + 8K_2MnSO_4 + K_2SO_4 + 5H_2O$$

(kali xianat)

Muối thioxianat có thể được điều chế bằng cách cho muối xianua tác dụng với lưu huỳnh :

$$KCN + S = KNCS$$

8.11. Oxit silic (SiO_2)

Tương tự cacbon, silic tạo ra hai loại oxit là SiO và SiO_2. Quan trọng hơn là SiO_2. Trong thực tế, SiO_2 tồn tại dạng tinh thể và dạng vô định hình.

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEM.QUYNHON

(1) ◦ Trong thiên nhiên SiO_2 tự do tồn tại ở ba dạng tinh thể là ***thạch anh***, quặng *tridimit* và *cristobalit* .Mỗi dạng thù hình đó lại tồn tại hai dạng α và β biến đổi cho nhau phụ thuộc vào nhiệt độ :

$$\text{Thạch anh -}\beta \overset{870^0C}{\rightleftharpoons} \text{Tridimit -}\beta \overset{1470^0C}{\rightleftharpoons} \text{Cristobalit -}\beta$$

$$\text{Thạch anh -}\alpha \overset{573^0C}{\rightleftharpoons} \text{Tridimit -}\alpha \overset{120\text{-}160^0C}{\rightleftharpoons} \text{Cristobalit -}\alpha \quad (200\text{-}275^0C)$$

Như vậy dạng β tồn tại ở nhiệt độ cao hơn còn dạng α tồn tại ở nhiệt độ thấp hơn.

Một số dạng khoáng chất có tên khác nhau như pha lê, đá mã não... đều thuộc loại thạch anh tinh thể nhỏ có lẫn tạp chất .Cát dùng trong xây dựng nhà, cầu cống... như cát màu đen, cát vàng, cát trắng...là thạch anh có lẫn nhiều tạp chất.

◦ SiO_2 sôi ở 2230^{0}C , không có nhiệt độ nóng chảy xác định vì trong quá trình nung nóng chảy thạch anh (thạch anh nóng chảy ở 1600-1670^{0}C) có sự chuyển hóa thành các dạng thù hình khác.

(2) ◦ Có tính trơ về mặt hóa học, thực tế không tan trong nước và không phản ứng với nước. Không tác dụng với các axit trừ axit flohidric HF do phản ứng :

$$SiO_2 + 4HF\ (\text{hơi}) = SiF_4 + 2H_2O$$

hoặc
$$SiO_2 + 6HF\ (\text{đặc}) = H_2[SiF_6] + 2H_2O$$
(axit hexaflorosilixic)

◦ Tan trong dung dịch kiềm tạo ra muối silicat :

$$SiO_2 + 2NaOH = Na_2SiO_3 + H_2O$$

◦ Bị Mg khử ở nhiệt độ 800-900^{0}C theo phương trình :

$$SiO_2 + 2Mg = 2MgO + Si$$

◦ Khi nung nóng chảy SiO_2 với cacbonat kim loại kiềm tạo ra muối silicat và CO_2 :

$$SiO_2 + Na_2CO_3 = Na_2SiO_3 + CO_2\uparrow$$

Phụ chú 134 . 1/ ***Silic monooxit SiO*** không tồn tại trong thiên nhiên, được điều chế trong phòng thí nghiệm bằng cách cho SiO_2 tác dụng với Si ở nhiệt độ 1100-1400^{0}C trong chân không :

$$SiO_2 + Si = 2SiO$$

hoặc bằng cách dùng than cốc khử SiO_2 ở nhiệt độ cao trong chân không :

$$SiO_2 + C_{\text{cốc}} \overset{1300^0C}{=} SiO + CO$$

2/ ◦ Ở trạng thái hơi là những phân tử riêng biệt, khi ngưng tụ chậm sẽ phân hủy thành SiO_2 và Si :

$$2SiO = SiO_2 + Si$$

◦ Khi nung ở 500^{0}C , SiO phản ứng với hơi nước :

$$SiO + H_2O\ \text{hơi} = SiO_2 + H_2$$

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEMQUYNHON

- Tác dụng với dung dịch kiềm tạo ra hidro và muối silicat :

$$SiO + 4NaOH \text{ đặc} = Na_4SiO_4 + H_2\uparrow + H_2O$$

- Thể hiện tính khử khi nung nóng ở nhiệt độ cao :

$$SiO + CO_2 = SiO_2 + CO$$

$$SiO + SO_2 = S + 2SiO_2$$

8.12. Axit silixic và muối silicat

(1) Axit silixic

- Axit silixic ứng với công thức tổng quát dạng hidrat hóa của SiO_2 là $xSiO_2.yH_2O$ Người ta đã biết những dạng riêng biệt như :

H_2SiO_3 (x = 1 ; y = 1) : axit metasilixic

$H_2Si_2O_5$ (x = 2 ; y = 1) : axit dimetasilixic

H_4SiO_4 (x = 1 ; y = 2) : axit orthosilixic

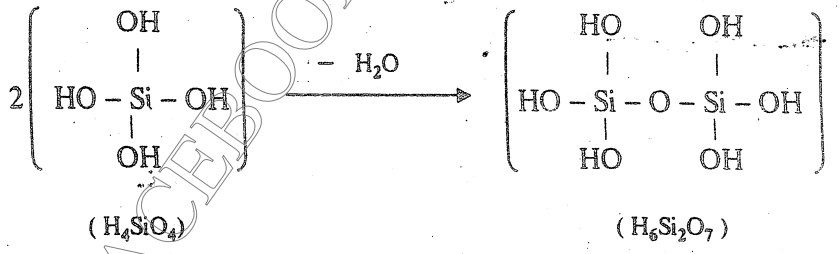
và một số axit khác như $H_6Si_2O_7$ (x = 2 ; y = 3) , $H_{10}Si_2O_8$ (x = 2 ; y = 5) ...

- Dạng phổ biến tồn tại trong dung dịch là axit orthosilixic H_4SiO_4 nhưng dễ ngưng tụ tạo thành dung dịch keo, sau khi mất bớt nước tạo thành những axit có thành phần khác nhau .

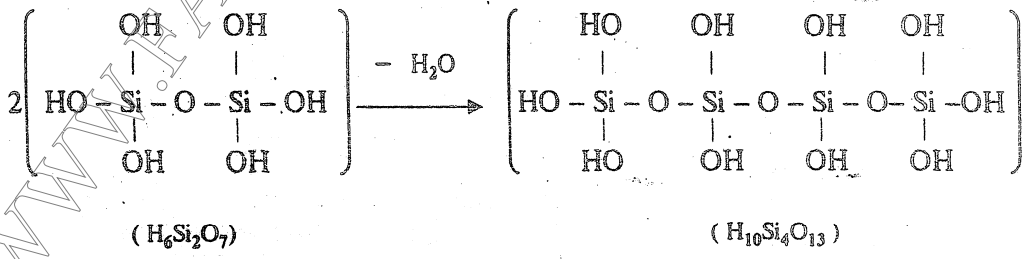
- Dung dịch keo của axit silixic là chất lỏng trong suốt, sau đó đông tụ dần, tùy theo điều kiện xảy ra trong quá trình đông tụ, axit silixic tạo thành khối gọi là *gel*.

- Gel của axit silixic sau khi sấy khô tạo thành khối xốp gọi là *silicagel* có thành phần $SiO_2.H_2O$ được dùng hút ẩm làm khô các chất, sau đó những hạt silicagel đã hút ẩm có thể sấy khô lại để dùng tiếp.

- Dưới đây là sơ đồ chuyển hóa một số dạng axit silixic :

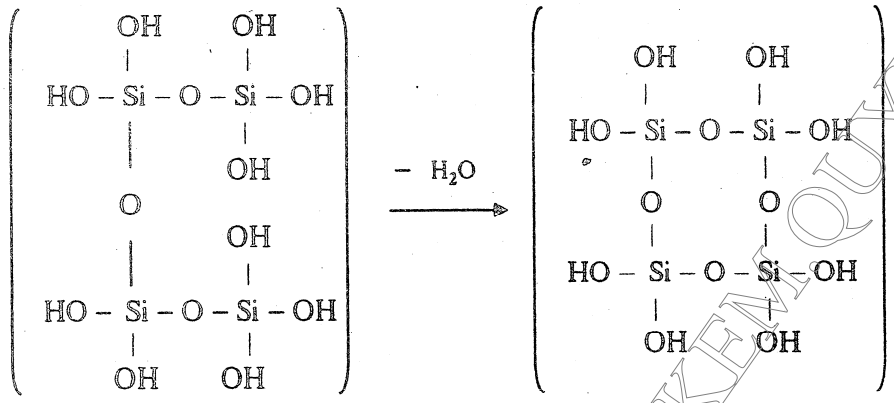


(H_4SiO_4) ($H_6Si_2O_7$)



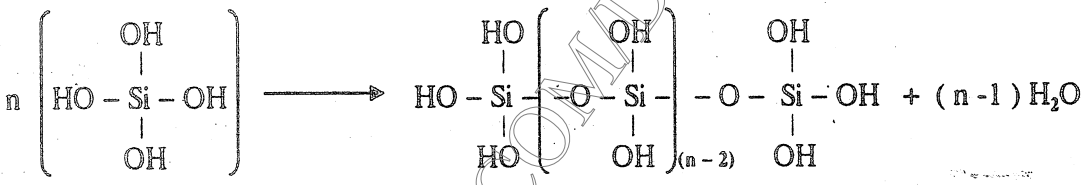
($H_6Si_2O_7$) ($H_{10}Si_4O_{13}$)

WWW.FACEBOOK.COM/DAYHEM.QUYNHON



($H_{10}Si_4O_{13}$) ($H_8Si_4O_{12}$) hay ($H_2SiO_3)_4$

Tổng quát theo sơ đồ sau :



(H_4SiO_4) ($H_{2n+2}Si_nO_{3n+1}$)

- Axit silixic là axit rất yếu :

$$H_4SiO_4 + H_2O \rightleftharpoons [H_3SiO_4]^- + H_3O^+ \qquad K_1 = 1{,}6.10^{-10}$$
$$[H_3SiO_4]^- + H_2O \rightleftharpoons [H_2SiO_4]^{2-} + H_3O^+ \qquad K_2 = 1{,}8.10^{-12}$$
$$[H_2SiO_4]^{2-} + H_2O \rightleftharpoons [HSiO_4]^{3-} + H_3O^+ \qquad K_3 = 1{,}0.10^{-12}$$
$$[HSiO_4]^{3-} + H_2O \rightleftharpoons [SiO_4]^{4-} + H_3O^+ \qquad K_4 = 2{,}1.10^{-14}$$

- Bị nhiệt phân hủy thành SiO_2 vô định hình :

$$H_4SiO_4 = SiO_2 \text{ (vô định hình)} + 2H_2O$$

- Tác dụng với kiềm đặc tạo ra muối silicat :

$$SiO_2.nH_2O + 4NaOH \text{ đặc} = Na_4SiO_4 + (2+n)H_2O$$

(2) *Muối silicat*

- Muối của axit silixic gọi là ***muối silicat*** thường không màu, khó nóng chảy, thực tế không tan trong nước. Trong tự nhiên, các silicat chiếm khoảng 3/4 khối lượng vỏ Trái Đất, khoảng 500 khoáng vật là silicat trong đó quan trọng là các khoáng fenspat, piroxen,

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEMQUYNHON

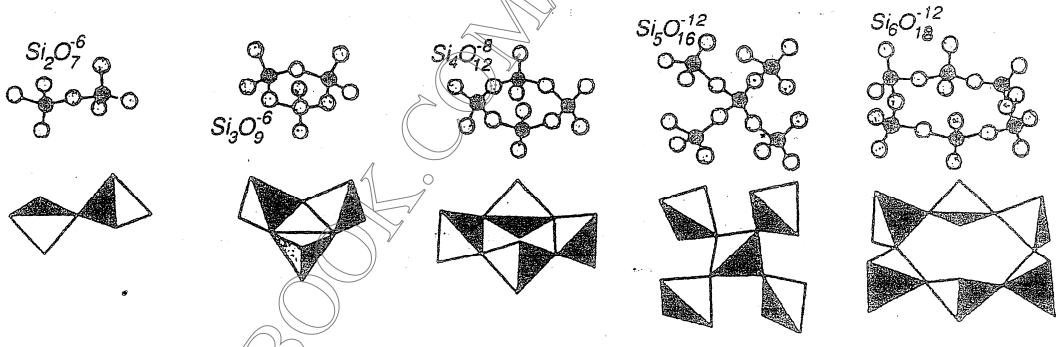
mica. Các vật liệu đất sét, gạch ngói, thủy tinh, ximăng, men, amiăng, ngọc bích đều là silicat.

- Cơ sở những phân tử silicat là những nhóm tứ diện $[SiO_4]^{4-}$ trong đó nguyên tử Si ở tâm và 4 nguyên tử O ở đỉnh. Các tứ diện có thể nối với nhau qua nguyên tử O tạo ra các gốc silicat có thành phần và cấu trúc khác nhau như đã nêu trong sơ đồ hình 94 dưới đây.

- Số nguyên tử Si và O trong gốc silicat có thể thay đổi nên hóa trị của gốc thay đổi, ngoài ra trong thành phần của gốc còn có thể có các nguyên tố khác như Al , B , Be , Ti, Zr ,V . Nếu trong thành phần silicat có nguyên tử Al gọi là ***aluminosilicat***.

- Khác với silicat thiên nhiên, các silicat nhân tạo có thể có thành phần và cấu tạo khá đồng nhất, không có tạp chất lạ nên có giá trị thực tế lớn. Ví dụ :

- Các canxi silicat $3CaO.SiO_2$; $2CaO.SiO_2$ là hợp phần chính của ximăng poocläng.
- Các silicat natri và kali ở dạng thủy tinh lỏng dùng để sản xuất hồ dán, sơn, matit, xà phòng.
- Các silicat liti và magie là cơ sở để sản xuất vật liệu gốm chịu nhiệt.



Hình 94 . Sơ đồ cấu trúc các gốc silicat

(3) Natri silicat

- $Na_2SiO_3.9H_2O$ là chất tinh thể hình thoi, không màu. Muối khan là khối dạng thủy tinh vô định hình. Không tan trong rượu, không tan trong nước lạnh nhưng tan trong nước nóng gọi là *thủy tinh tan*. Dung dịch đậm đặc có độ nhớt cao gọi là *thủy tinh lỏng*, không màu hoặc có màu vàng nhạt.

WWW.LACEBOOK.COM/DAYKEMQUYNHON

◦ Thủy tinh lỏng được dùng để tẩm vải và gỗ làm cho những vật liệu này không cháy làm hồ dán đồ thủy tinh, đồ sứ. Dung dịch Na_2SiO_3 được bảo quản trong lọ có nút cao su vì nút bằng gỗ hoặc nút thủy tinh sẽ dính chặt vào miệng lọ.

◦ Trong công nghiệp Na_2SiO_3 được điều chế bằng cách nấu nóng chảy thạch anh với NaOH hoặc Na_2CO_3 ở 1300^0C :

$$SiO_2 + Na_2CO_3 = Na_2SiO_3 + CO_2\uparrow$$

◦ Dung dịch Na_2SiO_3 có tính kiềm do phản ứng với nước :

$$Na_2SiO_3 + (n+1)H_2O = 2NaOH + SiO_2.nH_2O\downarrow$$

◦ Là muối của axit yếu nên tác dụng với axit kể cả CO_2 :

$$Na_2SiO_3 + 2HCl\ (loãng) = SiO_2\downarrow + 2NaCl + H_2O$$

$$Na_2SiO_3 + CO_2 = SiO_2\downarrow + Na_2CO_3$$

Phụ chú 135 . 1/ ***Thủy tinh*** là hỗn hợp các silicat đã đông cứng. Là silicat quan trọng nhất trong các silicat không tan trong nước.

◦ Thành phần của loại *thủy tinh thường* là $Na_2CaSi_6O_{14}$ ($Na_2O.CaO.6SiO_2$). Nguyên liệu để sản xuất "thủy tinh thường", là Na_2CO_3 + đá vôi + cát . Nung hỗn hợp ở nhiệt độ cao , phản ứng tạo thành thủy tinh thường, có thể theo sơ đồ sau :

$$Na_2CO_3 + CaCO_3 + 6SiO_2 = Na_2O.CaO.6SiO_2 + 2CO_2\uparrow$$

(Thủy tinh thường)

◦ Người ta còn dùng hỗn hợp gồm Na_2SO_4 + C thay cho Na_2CO_3, phản ứng xảy ra theo phương trình :

$$Na_2SO_4 + C + CaCO_3 + 5SiO_2 = Na_2O.CaO.6SiO_2 + CO_2\uparrow + SO_2\uparrow + CO\uparrow$$

2/ Tùy theo yêu cầu sử dụng người ta đã sản xuất những loại thủy tinh khác nhau, dưới đây nêu một số thủy tinh thường gặp (thành phần tính theo % khối lượng) :

◦ ***Thủy tinh thường*** : Là vật liệu không thể thiếu trong cuộc sống của con người kể từ thời thượng cổ, tùy theo loại thủy tinh có những thành phần nguyên tố khác nhau :

	SiO_2	Na_2O	CaO	K_2O	PbO	MgO	Al_2O_3	Fe_2O_3
Thủy tinh thường	75,3	13,0	11,7	–	–	–	–	–
Thủy tinh kính cửa	71	16	8	–	–	3,3	1,5	0,2
Thủy tinh chai (màu lục)	70	15	10	–	–	–	3	2
Thủy tinh bóng đèn	71	14	5	3	3,5	3	0,3	0,2

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEM.QUYNHON

• ***Thủy tinh chịu nhiệt*** : Hai loại thủy tinh nổi tiếng thế giới là: ***thủy tinh Iena*** (Đức) và ***thủy tinh Pyrex*** (Pháp) có tính chịu nhiệt cao và có độ bền hóa học lớn có thành phần (theo% khối lượng) :

Thủy tinh Iena : $65,3\%\ SiO_2 + 12\%BaO + 4,2\%\ ZnO + 3,5\%\ Al_2O_3 + 15\%\ B_2O_3$.

Thủy tinh Pyrex : $80,5\%SiO_2 + 4,4\%Na_2O + 0,4\%CaO + 0,2\%\ K_2O + 2,1\%\ Al_2O_3 + +11.9\%\ B_2O_3 + 0,5\%\ As_2O_3$.

Cả hai loại thủy tinh này đều rất bền với nước, với axit, có hệ số nở nhiệt thấp, có thể đun nóng bình Iena hoặc Pyrex trực tiếp ngay trên đèn khí mà không bị rứt.

• ***Thủy tinh màu :*** Để chế tạo thủy tinh màu người ta cho thêm một số chất tạo màu như cho thêm hợp chất coban thủy tinh có màu xanh, Cr_2O_3 thủy tinh có màu lục, Fe_2O_3 thủy tinh có màu nâu, hợp chất mangan thủy tinh có màu tím ...

• ***Thủy tinh mờ :*** Trong điều kiện sản xuất bình thường thủy tinh không ở dạng tinh thể nên vẫn trong suốt, trong thủy tinh nguội quá trình kết tinh xảy ra rất chậm, nhưng nếu đun nóng thủy tinh, chưa đến nhiệt độ làm mềm, rồi giữ lâu ở nhiệt độ đó thì quá trình kết tinh xảy ra nhanh hơn tạo ra tinh thể riêng biệt thu được loại ***thủy tinh mờ***. Người ta cũng thường cho thêm vào thủy tinh nóng chảy một vài khoáng chất như apatit, criolit ... để cho thủy tinh dễ kết tinh khi để nguội.

• ***Thủy tinh bông*** : Là chất cách nhiệt tốt được điều chế bằng cách thổi hơi nước qua khối thủy tinh lỏng. Một loại vải dùng may quần áo bảo hộ trong một số ngành kỹ thuật được dệt bằng sợi thủy tinh rất nhỏ.

• ***Thủy tinh bột :*** Là loại thủy tinh bão hòa khí, có khả năng cách nhiệt tốt, có tính cách âm và có độ bền cơ học cao, thủy tinh bột được điều chế bằng cách nung nóng đến 700-800^{0}C một hỗn hợp gồm thủy tinh với những chất có khả năng sinh ra khí.

3/ • Tuy rằng thủy tinh thực tế không tan trong nước, nhưng thủy tinh thường bị nước ăn mòn bề mặt, chủ yếu phần natri; mặt khác, vì trong thủy tinh có SiO_2 nên các chai lọ thủy tinh cũng dung dịch kiềm đều bị kiềm ăn mòn.

• Chỉ có axit HF mới ăn mòn được thủy tinh theo phương trình :

$$Na_2CaSi_6O_{14} + 28HF = 2NaF + CaF_2\downarrow + 6SiF_4\uparrow + 14H_2O$$

Phụ chú 136. 1/ ***Ximăng*** là vật liệu xây dựng hết sức quan trọng, gần 80% vật liệu kết dính được sử dụng trong ngành xây dựng hiện đại là ximăng và những vật liệu mà cơ sở là ximăng

Có nhiều loại ximăng như ximăng silicat (ximăng Poocläng), ximăng đất sét, ximăng nhân tạo, quan trọng hơn cả là ximăng Poocläng.

2/ • Nguyên liệu để sản xuất ximăng Poocläng là đá vôi, đất sét chứa nhiều SiO_2 và một ít quặng sắt.

• Khi nung trong lò quay (lò sản xuất ximăng) ban đầu chuyển thành hỗn hợp gồm $CaO + SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3$. Các oxit này phản ứng với nhau trong pha rắn ở nhiệt độ cao tạo thành các khoáng ximăng có thành phần chủ yếu là $3CaO.SiO_2$ (Ca_3SiO_5), $2CaO.SiO_2$ (Ca_2SiO_4) *và* $3CaO.Al_2O_3$ [$Ca_3(AlO_3)_2$]. Sản phẩm thu được ở lò quay gọi là ***clinke***

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEMQUYNHON

9.9. Anhidrit boric

(1) ◦ Anhidrit boric tồn tại ở 2 dạng thù hình là dạng thủy tinh và dạng tinh thể, thường gặp là dạng thủy tinh. Là chất ở dạng khối rắn, không màu và giòn. Chỉ nóng chảy ở gần 600^0C sau đó chuyển sang trạng thái nhớt .

◦ Trong thực tế, anhidrit boric thường được điều chế bằng cách nung nóng axit boric :

$$2H_3BO_3 = B_2O_3 + 3H_2O$$

◦ B_2O_3 tinh thể nóng chảy ở 294^0C, sôi ở 1860^0C, được điều chế bằng cách làm khan axit boric trong chân không ở $200 \div 235^0C$ trong suốt thời gian 400 giờ.

(2) ◦ Là chất hút ẩm mạnh và tan trong nước tạo thành axit boric :

$$B_2O_3 + 3H_2O = 2H_3BO_3$$

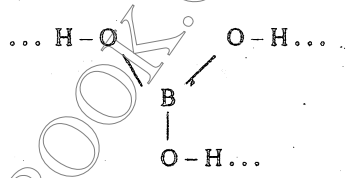
◦ Khi nóng chảy hòa tan một số oxit kim loại tạo thành borat :

$$Na_2O + B_2O_3 = Na_2B_4O_7$$

9.10. Axit boric

(1) ◦ *Axit boric* hay ***axit orthoboric*** là những tinh thể hình vảy nhỏ, màu trắng óng ánh như xà cừ . Trong thiên nhiên tồn tại ở dạng khoáng xaxolin.

◦ Tinh thể axit boric có cấu trúc dạng lớp. Mỗi lớp gồm những phân tử H_3BO_3 liên kết với nhau bằng liên kết hidro :



Các lớp lại liên kết với nhau bằng liên kết Van đe Van nên tinh thể axit boric có dạng vảy.

◦ Axit boric có thể được khai thác từ thiên nhiên hoặc điều chế bằng cách cho borac $Na_2B_4O_7.10H_2O$ tác dụng với dung dịch HCl 25% trong nước sôi, sau đó để nguội rồi lọc lấy tinh thể H_3BO_3 :

$$Na_2B_4O_7 + 2HCl + 5H_2O = 4H_3BO_3 + 2NaCl$$

(2) ◦ Khi nung nóng, H_3BO_3 dễ chuyển sang dạng axit khác :

- Đun nóng đến khoảng 70^0C, mất nước, một phần biến thành axit metaboric HBO_2 :

$$H_3BO_3 = HBO_2 + H_2O$$

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEMQUYNHON

- Đun nóng đến 140 – 160°C chuyển thành axit pyroboric (tức axit tetraboric) :

$$4HBO_2 = H_2B_4O_7 + H_2O$$

hoặc

$$4H_3BO_3 = H_2B_4O_7 + 5H_2O$$

- Khi nung nóng đỏ mất toàn bộ nước chuyển thành anhidrit boric :

$$H_2B_4O_7 = 2B_2O_3 + H_2O$$

hoặc

$$2H_3BO_3 = B_2O_3 + 3H_2O$$

Khi cho các sản phẩm đó tác dụng với nước lại xẩy ra quá trình ngược lại :

$$H_3BO_3 \underset{+H_2O}{\overset{70^0C}{\rightleftarrows}} HBO_2 \underset{+H_2O}{\overset{140-160^0C}{\rightleftarrows}} H_2B_4O_7 \underset{+H_2O}{\overset{\text{nung đỏ}}{\rightleftarrows}} B_2O_3$$

- Axit orthoboric ít tan trong nước (bảng 78)

Bảng 78

Độ tan của H_3BO_3 trong nước

t°C	độ tan %	t°C	độ tan %	t°C	độ tan %
10	3,52	35	7,19	65	14,42
15	4,17	45	9,33	75	17,40
25	5,44	55	11,54	85	21,00

- Do quá trình hòa tan H_3BO_3 là quá trình thu nhiệt nên khi nhiệt độ tăng độ hòa tan tăng nhanh , và ngược lại khi làm nguội H_3BO_3 dễ tách ra trạng thái tinh thể.

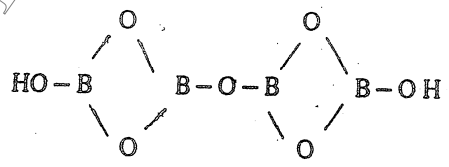
(3) • Axit orthoboric là axit yếu, đa số tài liệu cho rằng H_3BO_3 là axit ba lần axit với hằng số phân ly :

$$K_1 = 5,8.10^{-10} \quad K_2 = 1,8.10^{-13} \quad K_3 = 1,6.10^{-14}$$

- Axit pyroboric $H_2B_4O_7$ có tính axit mạnh hơn, với hằng số phân ly :

$$K_1 = 1,8.10^{-4} \quad K_2 = 1,5.10^{-5}$$

Có thể có dạng cấu trúc :



$(H_2B_4O_7)$

- Trong dung dịch nước axit orthoboric tạo ra đồng thời các ion ứng với các dạng ortho, meta và pyro, nên các dung dịch H_3BO_3, HBO_2 và $H_2B_4O_7$ là hoàn toàn đồng nhất với nhau. Vì vậy khi trung hòa dung dịch axit boric bằng bazơ, phụ thuộc vào cation trong bazơ mà tạo ra các muối borat khác nhau như $Ca(H_2BO_3)_2$, $AgBO_2$ (có tích số tan bằng 4.10^{-1}) $Na_2B_4O_7$ ...

$$H_2B_4O_7 + 2NaOH = Na_2B_4O_7 + 2H_2O$$

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEM.QUYNHON

9.11. Muối borat

(1) ◎ Muối của axit boric gọi là ***muối borat***. Các borat có thành phần và cấu trúc khác nhau, thông thường là những dẫn xuất của axit peboric có thành phần là $xB_2O_3.yH_2O$ chẳng hạn :

$Na_2B_4O_7$ là muối của axit tetraboric $H_2B_4O_7$ (x = 2 ; y = 1)

$CaMgB_6O_{11}$ hoặc $Ca_2B_6O_{11}$ là muối của axit hexaboric $H_4B_6O_{11}$(x = 3 ; y = 2)... nhưng cũng có một số muối không phù hợp với một axit nào. Thường gặp nhất là muối của axit tetraboric.

◎ Một loại muối khác là muối của axit peoxiboric như ***natri peoxiborat*** có thành phần $NaBO_3.4H_2O$ được điều chế bằng cách :

- Cho natri tetraborat tác dụng với H_2O_2 trong dung dịch NaOH theo phương trình :

$$Na_2B_4O_7 + 4H_2O_2 + 2NaOH = 4NaBO_3 + 5H_2O$$

- Cho axit orthoboric tác dụng với Na_2O_2 :

$$H_3BO_3 + Na_2O_2 = NaBO_3 + NaOH + H_2O$$

◎ $NaBO_3.4H_2O$ được xem là hợp chất ứng với công thức $NaBO_2.H_2O_2.3H_2O$ là chất rắn tinh thể không màu, khó tan trong nước. Dung dịch nước để lâu tách ra H_2O_2, khi đun nóng oxi thoát ra mạnh nên được dùng làm chất tẩy trắng trong bột giặt :

$$NaBO_3 + H_2O = NaBO_2 + H_2O_2$$

(2) ◎ Trong các muối borat thì quan trọng nhất trong thực tế là ***muối borac***, trong dung dịch nước borac thoát ra ở dạng tinh thể không màu trong suốt $Na_2B_4O_7.10H_2O$. Khi đun nóng, ban đầu nóng chảy sau đó mất dần nước kết tinh tạo thành dạng monohidrat $Na_2B_4O_7.H_2O$ cho đến 200°C, đun nóng đến 400 – 450°C tạo thành muối khan, đến 700°C muối khan nóng chảy thành khối dạng thủy tinh.

◎ Ít tan trong nước lạnh, nhưng tan nhiều hơn trong nước nóng nên dễ kết tinh từ dung dịch . Trong dung dịch có môi trường kiềm.

Bảng 79

Độ tan của $Na_2B_4O_7$ trong nước

t°C	độ tan %	t°C	độ tan %	t°C	độ tan %
10	1,76	40	6,00	70	19,45
20	2,58	50	9,55	80	23,38
30	3,85	60	16,65	90	28,37

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEM.QUYNHON

- Tương tự axit boric, borac khan khi nóng chảy có khả năng hòa tan nhiều oxit kim loại tạo thành muối borat ở dạng thủy tinh màu gọi là ngọc borac :

$$Na_2B_4O_7 + CoO = [\ 3NaBO_2 + Co(BO_2)_2\ ]$$
(màu xanh thẫm)

$$Na_2B_4O_7 + Cr_2O_3 = [\ 6NaBO_2 + 2Cr(BO_2)_3\ ]$$
(màu xanh lục)

- Nhờ có khả năng hòa tan oxit kim loại, borac được dùng chế tạo thủy tinh quang học, men đồ sứ, đồ sắt và dùng đánh sạch bề mặt kim loại trước khi hàn.

****

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEMQUYNHON

WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEM.QUYNHON